

**Der elektrische Widerstand von
Kohlegrießstrecken**

Josef Strohmayer

DER ELEKTRISCHE WIDERSTAND VON KOHLEGRIESS-STRECKEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Josef Strohmayer

aus

Altenmarkt /Alz

Januar 1958

Verordening van de Minister van Onderwijs en Wetenschappen

van

betreffende de toelating tot de

tot

aan de Universiteit van Amsterdam

van

van de Minister van Onderwijs en Wetenschappen



van

van

van de Minister van Onderwijs en Wetenschappen

van

van de Minister van Onderwijs en Wetenschappen

van

Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 26.FEB. 1959

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1954 bis August 1957 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab,

möchte ich für die Überlassung des Arbeitsplatzes und für sein stets gezeigtes Interesse am Fortgang der Arbeit herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung und Literaturdiskussion	1
Problemstellung	3
Versuchsdurchführung	4
1) Herstellung von Mikrophonfüllungen	4
2) Beschreibung der von uns untersuchten Mikrophongriessprobe	6
3) Aufbau und Funktion der Apparatur	8
4) Dimensionierung der Messstrecke	14
5) Evakuierung der mit Kohlegriess gefüllten Messzelle	15
6) Messungen in vorgegebener Gasatmosphäre	16
Ergebnisse	17
1) Berechnung der Ergebnisse	17
2) Ergebnisse mit Kohlegriess aus Anthrazit in Messzelle 1	19
3) Beschreibung der Ergebnisse mit Kugeligriess in Messzelle 2	29
4) Fortsetzung der Messungen an Kohlegriess der Probe 1 in der Messzelle 2	35
5) Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Messungen	40
Besprechung der Ergebnisse	41
1) Diskussion der für die Widerstands/Last-Beziehung charakteristi- schen Kurvenform	41
2) Einführung des Abstandes der beiden Äste der Hystereseschleife als Parameter	48
3) Berücksichtigung des Abstandes d bei der Besprechung der Messergebnisse	53
a) Neue Darstellungsmöglichkeiten der in Abb. 44 gezeigten Ergebnisse	53
b) Der Einfluss der Temperatur auf n und R_0	55
c) Der Einfluss der Gasatmosphäre auf n und R_0	55
4) Diskussion über den Einfluss der Gasphase auf den Kontakt- widerstand	62
Zusammenfassung	67
Literaturverzeichnis	69

Einleitung und Literaturdiskussion

Die Verwendung von Kohlekörnern oder Kohlegriess zum Bau von Mikro-
phonen ist allgemein bekannt und heute noch trotz anderer hochwertiger Mikro-
phone üblich. Vor allem in der Fernmeldetechnik nimmt das Kohlemikrophon
wegen seiner hohen Ausgangsleistung eine bisher ungebrochene Vorrangstellung
ein. Die Weiterentwicklung und Verbesserung der elektrischen Eigenschaften
ist deshalb ständig vorangetrieben worden. Ausführliche Berichte über den Stand
der Entwicklung der Kohlemikrophone wurden z.B. von FREDERICK (Lit. 1),
GOUCHER (Lit. 2) und PANZERBIETER (Lit. 3) herausgegeben. Die schematische
Darstellung eines Längsstrommikrophons soll in Abb 1 gezeigt werden. Einer

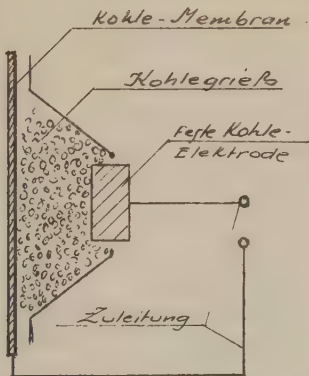


Abb. 1

dünnen Kohlemembran steht eine
mit dem Gehäuse isoliert verbunde-
ne feste Kohleelektrode gegenüber.
Der Raum zwischen Membran und
fester Elektrode ist mit Kohlegriess
ausgefüllt. Bei Bewegungen der
Membran werden die Kohlekörner
mehr oder weniger stark zusammen-
gedrückt; entsprechend verändert
sich der elektrische Widerstand der
Kohlegriessstrecke zwischen Mem-
bran und fester Kohleelektrode.

Über das Zustandekommen des soge-
nannten Mikrophoneffekts finden sich
seit HUGHES (1878) immer wieder
stark voneinander abweichende Theo-

rien. Eine für die weitere Entwicklung der Kontaktmikrophone sehr bedeutungs-
volle Auffassung wurde 1916 von PEDERSON (Lit. 4) vertreten. Der Mikrophon-
effekt beruht danach auf der Veränderung der Kontaktfläche, die herrührt von
der durch eine Last hervorgerufenen elastischen Deformation des Kontaktmate-
rials. Der auftretende Widerstand des Kontakts hat dabei zwei Ursachen: Einmal
ist der Widerstand einer leitenden Fremdschicht vorhanden, der sich von dem
der gewöhnlichen Kohle unterscheidet und unabhängig von der äusseren Last ist;
zweitens entsteht ein sogenannter Engewiderstand, der durch die Einschnürung
der Stromlinien innerhalb der Kontaktfläche zustandekommt und völlig unab-
hängig von dem Vorhandensein eines leitenden Films ist. GRAY (1930) nimmt
an, dass die Zahl der mikroskopischen Hügel im elektrischen Kontakt mit der
Kontaktlast wächst und sich der Engewiderstand pro Hügel dabei entsprechend
ändert. Er zeigt auch, dass ein adsorbierter Luftfilm ein starkes Anwachsen des
Widerstandes verursacht.

Die Untersuchung von Multikontakten, wie sie im Mikrophon Verwendung finden, führte zwangsläufig zur Erforschung des Einzelkontakts. GOUCHER (Lit. 2) untersuchte den Einzelkontakt im empfindlichen Zustand. Er entwickelte hierfür eine Apparatur, die die Bewegungen eines Kohlekorns in der Grössenordnung von 10^{-7} cm noch zu messen gestattete. Dies war erforderlich, da er sich bei seinen Messungen im Bereich der von Schallwellen im Mikrophon herrührenden Verrückung befinden wollte. Umfangreiche Vorrichtungen und eine gedämpfte Aufhängung bildeten einen akustischen und mechanischen Störungsschutz. Seine Messungen gelten auch, wie er zeigen konnte, für Multikontaktversuche. Die Feststellung von GOUCHER (Lit. 2), dass die Gegenwart von adsorbierter Luft nicht die Natur des Kontaktwiderstandes, sondern nur die Kontaktfläche verändert, gibt Anlass zu weiteren Untersuchungen. Es besteht nämlich die Möglichkeit, Härte und E-Modul des Festkörpers durch entsprechende Gasadsorption zu verändern; dies würde wiederum einen Einfluss auf die Kontaktfläche ausüben. GOUCHER zeigte ferner, dass die Änderung des Widerstandes als Folge der Änderung der Kontaktfläche unter der einwirkenden Last auftritt. Er widmete sich weiter dem Studium des elastischen Verhaltens des Kontakts. Mit einer dafür gebauten Apparatur erforschte er die Änderung der Verrückung und des Widerstandes bei zyklisch zwischen festgelegten Grenzen veränderter Last. Die dabei erhaltenen Charakteristiken ergeben angenähert gerade Linien, wenn man die Enden der jeweiligen Schleifen verbindet. Stellen n'' und n die Steigung der Lastverrückungscharakteristik und der Widerstands/Last-Charakteristik dar und E , D und R die Kontaktlast, die Kontaktverrückung und den Kontaktwiderstand, so können GOUCHERs Ergebnisse durch folgende Näherungsformeln wiedergegeben werden:

$$(a) \quad F = \text{const. } D^{n''}$$

$$(b) \quad R = \text{const. } F^{-n}$$

Er findet, dass die Werte n'' und n in verhältnismässig kleinen Grenzen unabhängig von der Last oder Verrückungsbegrenzung sind. Auch HOLM (Lit. 6) gibt Gl. (b) für das Verhalten der Widerstands/Last-Abhängigkeit einer Kohlegriessstrecke an, weist aber darauf hin, dass der Wert n von der Fremdschicht auf der Kontaktoberfläche abhängig ist. GOUCHER (Lit. 7) findet die Erklärung für das Verhalten des Kontaktwiderstandes bei Einwirkung einer äusseren Last darin, dass er das Anwachsen der Kontaktfläche in Beziehung setzt zu der Oberflächenbeschaffenheit und Oberflächenrauigkeit der Kohle. Durch Annahme einer geeigneten Funktion für die Verteilung der mikroskopisch kleinen Hügel auf der Kohleoberfläche, deren Gültigkeit er an einem Gummimodell feststellt, findet er eine gute Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen Ergebnissen.

Durch neuere Arbeiten von GRISDALE (Lit. 8), die das Verhalten des Kontaktwiderstandes auf die Härte und Elastizität des Kontaktmaterials zurückführen, wird die Arbeit von GOUCHER bestätigt. GRISDALE (Lit. 8) stellte Mikrofonkörper her durch Abscheiden eines Kohlefilms auf der Oberfläche kleiner Quarzkügelchen. Die Kontakteigenschaften hängen dabei ab von der Struktur und Geometrie der Kohleoberfläche, die durch Elektronenbeugung und mikroskopische Untersuchungen bestimmt wurde. Die Ebenen der graphitähnlichen Kristalle in pyrolytischen Kohleoberflächen verlaufen mehr oder weniger parallel zur Oberfläche, und die Kontakteigenschaften hängen systematisch vom Grad der Orientierung ab. Die Erklärung folgt aus der Anisotropie der Eigenschaften dieser Kristallite, die stark angenähert werden können durch diejenigen des Graphiteinkristalls. Der Kontaktwiderstand und sein Temperaturkoeffizient können auf dieser Basis erklärt werden. Die Mikrofonempfindlichkeit dagegen ist unabhängig von der Oberflächenstruktur und hängt nur von der Oberflächengeometrie ab. Während GOUCHER und GRISDALE den Mikrophoneffekt auf die Geometrie der Oberfläche zurückführen, weist HOLM darauf hin, dass neben den Engwiderständen und deren gegenseitiger Störung auch der Widerstand einer Fremdschicht, der sogenannte Hautwiderstand, berücksichtigt werden muss. Er räumt aber zugleich ein, dass die Mikrofonwirkung entgegen früheren Annahmen auch ohne Fremdschicht zustande kommen kann. Nach ROHMANN (Lit. 9) soll nämlich eine Fremdschicht von adsorbierten Gasen oder Flüssigkeit, die sogenannte Rohmannhaut, als ein vom Druck abhängiger Widerstand auftreten und nach einer Erklärung im Handbuch der experimentalphysik (Lit. 10) allein entscheidend sein. BRODHUN (Lit. 11) zeigte nun an einer speziellen Mikrofonanordnung durch Ausglühen und Evakuieren des Kohlegriesses, dass die Rohmannhaut am Zustandekommen des Mikrophoneffekts nicht beteiligt ist. Auch OTTO (Lit. 12) findet keine Abnahme des Mikrophoneffekts, während er jedoch eine Änderung des Widerstandes feststellen kann. Wie aus der Arbeit von LOWRY und HULETT (Lit. 13) hervorgeht, ist aber kaum anzunehmen, dass das von BRODHUN vorgenommene kurzzeitige Ausglühen die Kohle soweit von Fremdschichten befreit hat, dass der Hautwiderstand merklich beeinträchtigt wird. WAETZMANN und GIGLING (Lit. 14) konnten auf Grund von Widerstandsmessungen den Fremdschichteinfluss zeigen. Eine Abhängigkeit des Kontaktwiderstandes von der an der Kontaktfläche adsorbierten Stickstoff- und Wasserstoffmenge wurde von OHMSTEAD (Lit. 15) gefunden.

Problemstellung

HOLM weist darauf hin, dass auch die Messungen von GOUCHER die Anwesenheit einer Fremdschicht bestätigen, da bei Messungen der Widerstand/ Spannungs-Abhängigkeit der Abfall des Widerstandes schon bei 0.15 Volt auftritt,

während er sich nach Berechnungen von HOLM erst nach 0.5 Volt einstellen soll. Der Abfall des Widerstandes erfolgt auf Grund der bei hohen Kontaktspannungen auftretenden Übertemperatur an den Kontaktstellen. In Luft tritt der erste Abfall früher auf als im Vakuum. HOLM erklärt dieses Verhalten mit einer zusätzlichen Wärmeentwicklung infolge Verbrennung und einer dadurch hervorgerufenen Erweichung der Kohleoberfläche. Es erhebt sich nun die Frage, ob der Einfluss der an den Kohlekörpern adsorbierten Gase nur als Hautwiderstand auftritt und lediglich als solcher berücksichtigt werden muss, oder ob infolge der Adsorption Härte und Elastizitätsmodul derart beeinflusst werden, dass die Kontaktfläche und damit der Engwiderstand sich ändern. Eine Folge dieses Verhaltens wäre dann eine Abhängigkeit sowohl des Widerstandes als auch des Exponenten n aus Gl. (2) von der Gasadsorption. Messungen der Widerstands/Last-Abhängigkeit bei verschiedener Temperatur müssten ebenfalls Änderungen des Exponenten n bewirken, denn n ist, wie bereits angedeutet, abhängig von den geometrischen Verhältnissen der Kohleoberfläche (GOUCHER (Lit. 7)) und zudem von deren Härte und Elastizität (GRISDALE, Lit. 8); diese beiden Faktoren ändern sich wiederum mit der Temperatur und zwar unabhängig von der durch den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes bedingten Widerstandsänderung.

Um diese sekundäre Wirkung des Gasadsorption, wenn wir den Hautwiderstand als den primären Effekt betrachten wollen, untersuchen zu können, entwickelten wir eine Apparatur, die gestattet, bei verhältnismässig hohen Lasten (ca. 13 bis 855 g) die Widerstands/Last-Abhängigkeit einer vorgegebenen Kohlegriessstrecke zu bestimmen. Durch Anwendung der hohen Lasten sollte der Einfluss des Hautwiderstandes von vornherein ausgeschlossen werden. Die Apparatur musste so konstruiert sein, dass die Messungen auch im Vakuum oder in vorgegebener Gasatmosphäre sowie bei verschiedenen Temperaturen von Zimmertemperatur bis etwa 900° durchgeführt werden konnten. Ausserdem sollten Vorbehandlung und Messung in derselben Apparatur vorgenommen werden. Die Messung der Widerstands/Last-Abhängigkeit für verschiedene Temperaturen und in verschiedener Gasatmosphäre wie Stickstoff, Sauerstoff, Argon sowie in einem Gemisch aus Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd und schliesslich in Wasserdampf war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Versuchsdurchführung

1) Herstellung von Mikrophonfüllungen

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Mikrophongriess wird vor allem Anthrazit verwendet. Wie THEAR (Lit. 16) berichtet, kommt es auf die Auswahl geeigneter Sorten an. Der Anthrazit muss hierzu ausserordentlich hart sein und darf keineswegs aus tektonisch stark beanspruchten Schichten stammen. Ausserdem

muss er aus Horizonten mit dem geringsten Aschegehalt entnommen werden. Für Mikrophonpulver darf der Aschegehalt 2% nicht überschreiten. Eine gut geeignete Anthrazitsorte zeigt nach Angaben von THEAR folgende Zusammensetzung:

Technische Analyse:	Feuchtigkeitsgehalt:	4.26-4.39%
	Aschegehalt:	2.24-2.69%
	Flüchtige Verbindungen	1.51-1.76%
Elementaranalyse:	Kohlenstoff	94.53%
	Wasserstoff	2.58%
	Kieselsäure	1.47%
	Stickstoff	1.2 %
	Schwefel	0.21%

Das Rohmaterial wird vor und nach einer längeren Erhitzung zerkleinert und gesiebt, um dadurch frische Bruchflächen zu bekommen. Anschliessend wird das gesiebte Gut vorzugsweise nach einer amerikanischen Methode im H_2 -Strom, also in reduzierender Atmosphäre, geglüht. Die Dauer und Temperatur der Glühung muss je nach der verwendeten Anthrazitsorte variiert werden. Anschliessend erfolgt eine erneute Siebung und Aufteilung in bestimmte Korngrössen. Die für Mikrophongriess verwendeten Korngrössen liegen in der Grössenordnung von 0.1 mm. Es ist bei der Glühung darauf zu achten, dass zwar eine gewisse Graphitisierung erreicht und dadurch die Leitfähigkeit verbessert, eine Überhitzung jedoch vermieden wird, denn diese führt zur Abnahme der Härte des Materials und damit der Lebensdauer. Nach GRISDALE (Lit. 8) ist die Wärmebehandlung für die Herstellung eines guten Kohlegriesses wesentlich, und man glaubt seit langem, dass durch eine entsprechende Wärmebehandlung über der Oberfläche der Körner eine Schicht von pyrolytischer Kohle gebildet wird. Eine Glühung ist übrigens schon deshalb erforderlich, da ungeglühter Anthrazit ein Nichtleiter ist und erst durch den Glühprozess zum Halbleiter wird. Wie aus einer Arbeit von MROZOWSKI (Lit. 17) hervorgeht, besteht je nach Ausgangsmaterial ein kontinuierlicher Übergang von sehr harter bis zu weicher, leicht graphitisierender Kohle. Nach R. FRANKLIN (Lit. 18) existieren jedoch, von Ausnahmen abgesehen, keine Übergangszustände zwischen graphitierender, d.h. dicht gepackter, weicher Kohle mit geringer Feinstrukturporosität und nicht graphitierender Kohle, deren Kennzeichen grosse Härte, lockere Struktur und hohe Feinstrukturporosität sind. Erstere entsteht aus wasserstoffreichen, letztere aus sauerstoffreichen, starke Verfilzung begünstigenden Verbindungen. Bei der Hochtemperaturbehandlung finden in beiden Fällen Wanderungen von Schichtebenen statt. Da dieser Prozess zwischen 1000 und 3000°C eine messbare Geschwindigkeit hat, kann man die RG messen. Die AE nimmt nun mit fortschreitender Reaktion zu, d.h. sie steigt mit

dem Durchmesser der wandernden Schichtebenen. Das seitliche Wachstum der Kristallite vollzieht sich dabei in zwei Schritten: Der erste ist die Wanderung der Schichtebene, der zweite die Neugruppierung zur Bildung von monokristallinen Schichten. Diese beiden Vorgänge verlaufen bei den zwei verschiedenen Kohlesorten verschieden schnell, bei den wenigen Übergangssorten jedoch mit vergleichbarer Geschwindigkeit. Da die graphitierenden Russe nur schwache Verfilzung und gute Orientierung zeigen, ist die Wanderung der Ebenen begünstigt; die folgende atomare Neuordnung in den Schichtebenen ist daher geschwindigkeitsbestimmend. Bei den nicht graphitierenden Kohlearten ist die Ebenenwanderung wegen der starken Verfilzung und schlechten Orientierung stark erschwert.

Anthrazite fügen sich diesem Schema nicht ohne weiteres ein; weil trotz grosser Feinstrukturporosität benachbarte Kristallite in nahezu paralleler Orientierung zueinander liegen. Bis zu etwa 2000° bleibt die interkristalline Verfilzung vorherrschend entsprechend dem Verhalten einer nicht graphitierenden Kohle. Bei höheren Temperaturen aber beginnt die Verfilzung aufzubrechen, die gute Vororientierung ermöglicht rasches Kristallwachstum, es entstehen hochgraphitische Kohlen.

Die Mikrophonkohle kann ausser aus natürlichen Vorkommen auch auf synthetischem Weg durch Verkokung von organischen Substanzen gewonnen werden. Dieser zweite Weg zur Herstellung von Mikrophonfüllungen führt über organische Verbindungen als Ausgangsmaterial zu Kohlegriess mit kugelförmiger Form. Als Basis für die Gewinnung von synthetischem Kohlegriess verwendet man dabei vor allem ein durch Perlpolymerisation gewonnenes Polystyrol. Durch Verkokung gewinnt man daraus den kugelförmigen Mikrophongriess. Bei der Polymerisation geht man am besten nach der von HAUCK (Lit. 19) angegebenen Vorschrift vor. Wichtig für die Herstellung des synthetischen Mikrophongriesses ist ein hoher Vernetzungsgrad des Polystyrols. Eine entsprechende Fertiggglühung des synthetischen Mikrophongriesses ist dabei ebenso wie bei dem aus Anthrazit gewonnenen Kohlegriess notwendig.

2.) Beschreibung der von uns untersuchten Mikrophongriess-Probe

Die Probe 1 wurde aus Anthrazit gewonnen und etwa nach dem auf S. 5 aufgeführten Verfahren hergestellt. Es handelt sich hierbei um einen Mikrophongriess der Firma Ringsdorff. Die Abb. 2 zeigt die Körner in 24facher Vergrösserung. Die unregelmässige Form rührt vom Brechen und Mahlen des Anthrazits her.

Die Probe 2, wie sie Abb. 3 darstellt, entspricht einem auf synthetischem Weg hergestellten Mikrophongriess. Die hier überwiegend kugelige Form ist auf das durch Perlpolymerisation gewonnene und verkokte Polystyrol zurückzuführen.



Abb. 2

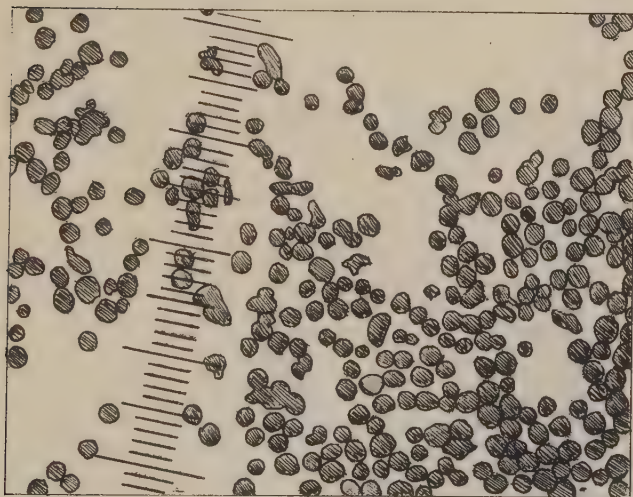
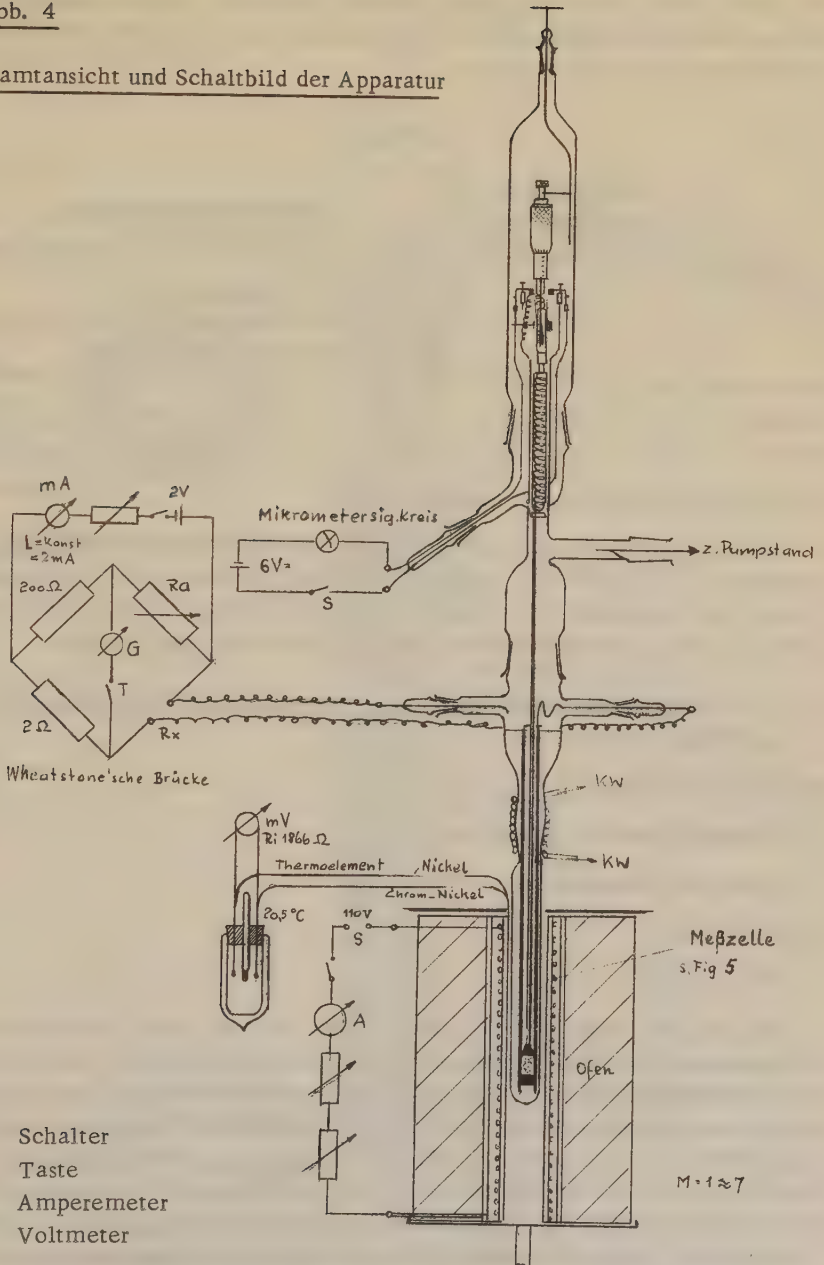


Abb. 3

Abb. 4

Gesamtansicht und Schaltbild der Apparatur



Die Körner sind, wie ein Vergleich von Abb. 2 und Abb. 3 zeigt, wesentlich kleiner. Nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über den Aschegehalt und die Grössenordnung der beiden Sorten.

Tabelle 1

	Aschegehalt in Gewichts %	Durchmesser der Körner
Probe 1	1.7	0.6 Gew. % grösser 0.2 mm 71.7 Gew. % zwischen 0.2 und 0.15 mm 27.7 Gew. % kleiner 0.15 mm
Probe 2	0.24	0.08 bis 0.138 mm

3.) Aufbau und Funktion der Apparatur.

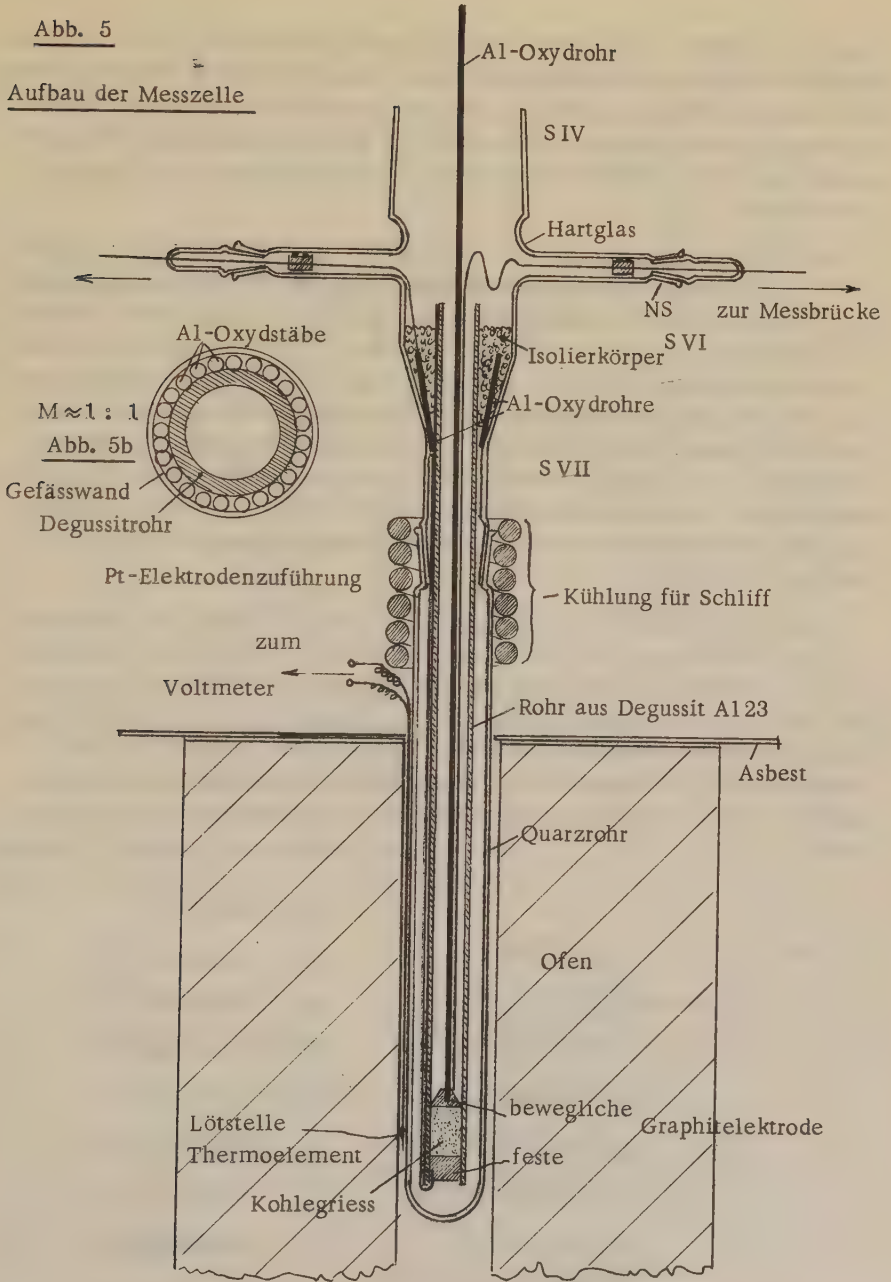
Das uns gestellte Problem der Messung der Widerstands-Last-Abhängigkeit im Vakuum und bei höheren Temperaturen führte zu dem in Abb. 4 skizzierten Aufbau. Die wichtigsten Bauelemente und deren Funktion sind in der Diplomarbeit (Lit. 23) genauer beschrieben und werden hier nur kurz erläutert:

- A) Vorrichtung zur Ausübung mechanischer Druckkräfte auf die Kohlegriess-
strecke im Vakuum
- B) Bau der Messzelle
- C) Messbrücke und Thermoelement
- D) Aufbau der Vakuumanlage
- E) Manometer
- F) Thermoelement

Wie aus Abb. 4 und Abb. 11 zu ersehen ist, kann mit Hilfe einer Druckfeder, die zusammen mit einer Mikrometerschraube als Dynmeter wirkt, auf die Kohlegriessstrecke eine stetig zu verändernde Last ausgeübt werden. Ein Signalkreis mit einem Lämpchen erlaubt zusammen mit der Eichkurve der Druckfeder und der entsprechenden Stellung der Mikrometerschraube, die auf die Kohlegriessstrecke wirkende Last zu berechnen. Über ein Gestänge aus Aluminiumoxyd wird die Last auf die Messstrecke übertragen. Dabei üben Aluminiumoxydrohr mit Führungsteller und Graphitelektrode je nach Versuchsanordnung bereits eine Last von 13 bzw. 15 g aus. Das Glasrohr, das der Führung der Druckfeder dient,

Abb. 5

Aufbau der Messzelle

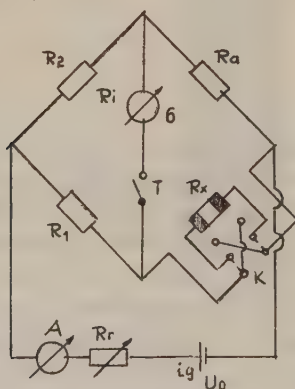


weist ein Gewicht von 35.7 g auf. Für die Messung bedeutet das, dass die ersten beiden Gewichte nacheinander mittels einer entsprechenden Vorrichtung aufgelegt werden, während die übrigen Laststufen stetig mit der Druckfeder ausgeübt werden. Für die Beurteilung der Ergebnisse ist dies zu beachten, da sich für die ersten beiden Gewichtsstufen infolge der Unstetigkeit grössere Streuungen ergeben können.

Die Messzelle besteht aus einem konzentrisch in einem Quarzrohr angeordneten Degussitrohr, dessen eines Ende durch einen Graphitpfropfen verschlossen ist. Der Graphitpfropfen dient dabei als Elektrode. In das Degussitrohr wird nun der Kohlegriess eingefüllt und von einer zweiten beweglich angeordneten Graphitelektrode abgeschlossen. Die beweglich angeordnete Graphitelektrode überträgt über ein Aluminiumoxydrohr die von der Druckfeder ausgeübte Last auf die Kohlegriessstrecke. Als Bauelemente werden lauter feuerfeste Materialien verwendet, so dass Temperaturbehandlungen der ganzen Messzelle bis zu 1000°C ohne weiteres durchgeführt werden können. Abb. 5 zeigt den Aufbau der Messzelle. Eine Kühlschlange sorgt für eine entsprechende Kühlung der Schiffe ausserhalb des Ofens.

Die an der Messzelle T-förmig angesetzten Schiffe dienen der Elektroden- ein- bzw. -ausführung. Von den beiden Graphitelektroden führt ein Platindraht zu den T-förmig angesetzten Hülsen, deren Kerne zur Ausführung der Elektroden Vakoviteinschmelzungen aufweisen. Von hier aus gehen die beiden Elektrodenanschlüsse zur Messbrücke. Es handelt sich, wie Abb. 6 zeigt, um eine Wheatstonesche Brückenordnung, deren Vergleichswiderstände R_1 und R_2 so gewählt werden, dass der gemessene Widerstand R_x sofort abgelesen werden kann:

$$R_x = 1/100 R_a \cdot$$



$$R_2 = 200 \text{ Ohm}$$

$$R_1 = 2 \text{ Ohm}$$

$$R_i = 190 \text{ Ohm}$$

$$R_r = 1000 \text{ Ohm}$$

$$R_1 = 200 \text{ Ohm}$$

$$U_0 = 2 \text{ Volt}$$

$$i_g = 2 \text{ mA}$$

$$K = \text{Kommutator}$$

$$T = \text{Taste}$$

Abb. 6 Widerstandsmessbrücke

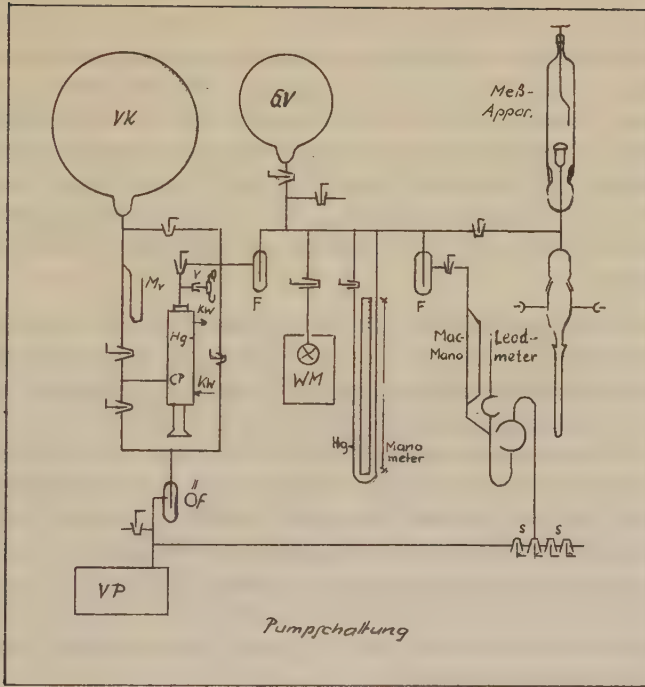


Abb. 7

Hg-DP Quecksilber-Dampfstrahlpumpe

VP Vorvakuumpumpe

Öf Ölfang

F Kühlfalle

M_v verkürztes Manometer

V Meyeren'sches Vakuskop

VK Vorvakuumkugel

S Luftschleusen

KW Kühlwasser

GV Gasvorrat (O₂, H₂, CO₂, N₂ bzw. Ar)

WM Wärmeleitungsmanometer (Pirani)

⌵ Dreischenkelhahn

⌵ Durchgangshahn

⌵ Winkelhahn

⌵ Schliff (Hülse u. Kern)

— Vakuumleitung

R_a stellt den zum Abgleich der Brücke notwendigen Vergleichswiderstand dar. Die Symbole R_1^G bzw. R_1^A bedeuten den inneren Widerstand des Galvanometers G bzw. Amperemeters A. Bei einer angelegten Spannung U_0 dient der Schiebewiderstand R_x zur Einstellung des Hauptstromes i_g . Der Hauptstrom i_g wird konstant gehalten und zwar entweder auf 2 mA oder 10 mA. Je nach der Höhe des Brückenstroms und der absoluten Höhe des zu messenden Widerstands kann dabei im ungünstigsten Fall bei einem Widerstand von 2 Ohm mit einer Genauigkeit von $\pm 1,5\%$ bzw. $0,3\%$ gemessen werden. Bei der Messung müssen eventuell auftretende Thermospannungen durch Umpolen und nochmaliges Messen ausgeschaltet werden,

Für die Evakuierung der Messzelle war ausserdem noch der Aufbau eines Pumpstandes erforderlich. In Abb. 7 wird die Schaltung des Pumpstandes skizziert. Eine dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe gestattet uns zusammen mit einer Drehschieberpumpe, in der Apparatur ein Vakuum von 10^{-5} mm Hg aufrechtzuerhalten. Die Hochvakuumpumpe kann auch mit einem 5-Ltr.-Pfeifenkolben als Vorvakuum betrieben werden. Die Messzelle wird mit der Diffusionspumpe über eine mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühlfalle verbunden, so dass Quecksilberdämpfe, die bekanntlich Vergiftungserscheinungen auf Kohleoberflächen hervorrufen, ausgeschaltet sind. Ein weiterer Kolben dient als Gasvorrat für die Messungen in vorgegebener Gasatmosphäre. Leider mussten die Manometer vor der Messzelle angebracht werden, da eine andere Anordnung messtechnisch nicht möglich war.

Ein von Meyeren-Vakoskop, ein Wärmeleitungsmanometer und ein Mac-Leod-Manometer dienen der Druckmessung. Das von Meyeren-Vakoskop und das Wärmeleitungsmanometer werden je nach dem Druckbereich zur halbquantitativen Überwachung des Vakuums eingesetzt. Die entsprechenden Fixpunkte sind mit Hilfe des Mac-Leod-Manometers bestimmt worden.

Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Thermoelement. Wir benutzten dabei Thermodrähte, die nicht, wie ursprünglich angenommen, aus reinem Nickel und Chromnickel bestehen, sondern die auf Grund spektroskopischer Untersuchungen folgende Zusammensetzung zeigen:

Draht Nr. 1: Hauptsächlich Nickel, Rest Eisen und Mangan

Draht Nr. 2: Chrom, Nickel und Eisen sowie einige Prozent Mangan.

Die zugehörige Eichkurve wird in Abb. 8 dargestellt.

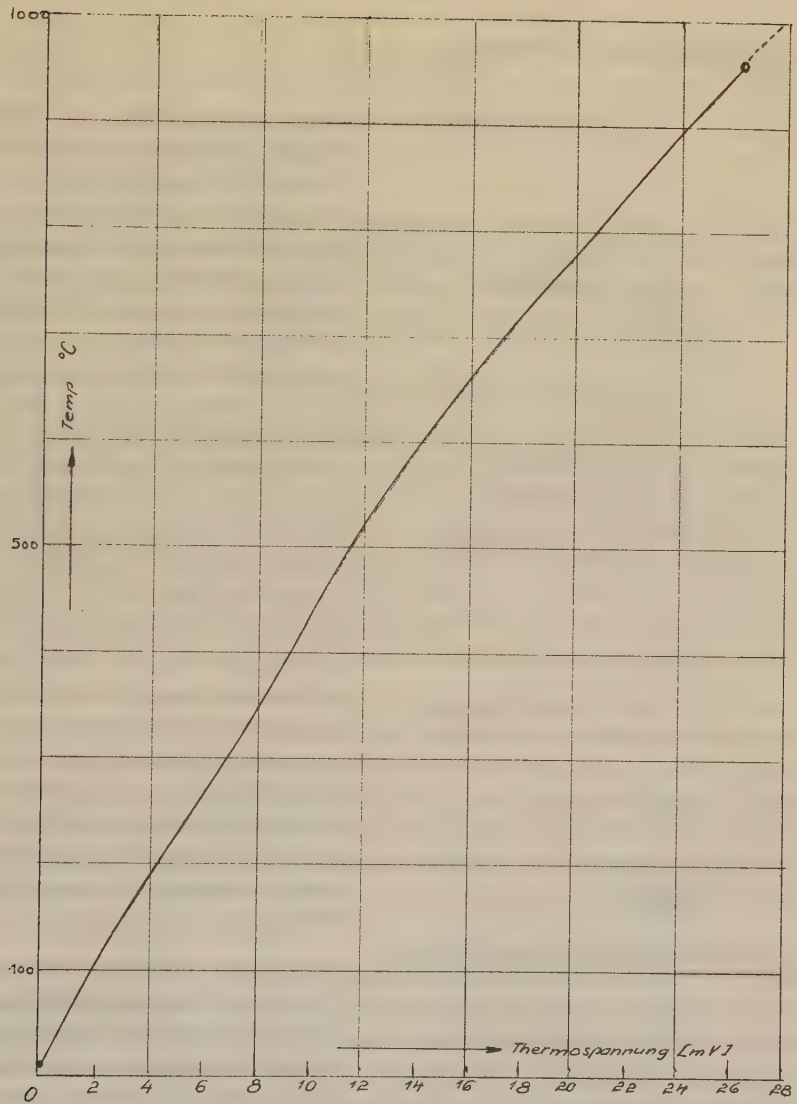


Abb. 8 Eichkurve des Thermoelements (Ni-CrNi)

4.) Dimensionierung der Messstrecke

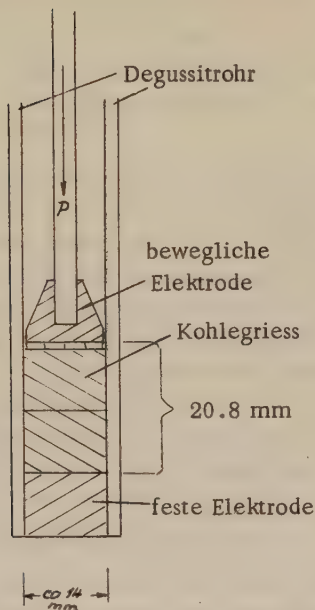


Abb. 9

Zur Dimensionierung der Mess-Strecke

Wie aus Vorversuchen mit verschiedenen Griesstreckenlängen bzw. Einwaagen hervorgeht, eignet sich für die Bestimmung der Widerstands/Last-Abhängigkeit bei dem durch das Degussitrohr vorgegebenen Innendurchmesser von 14 mm am besten eine Griesstrecke von 20,8 mm Höhe (Abb. 9). Diese Höhe entspricht einer Einwaage von 3 g Kohlegriess. Die Griesstrecke enthält dann, wie durch Auszählen und Wägen festgestellt wurde, etwa 700 000 Körner. Als für die Messung günstigste Länge der Griesstrecke wurde dabei diejenige angesehen, die im doppelt-logarithmischen System einen weitgehend geradlinigen Verlauf der Widerstands/Last-Abhängigkeit im vorliegenden Messbereich von 13 bis etwa 800 g liefert und deren kleinster auftretender Widerstand bei hohen Lasten (etwa 2 Ohm) noch in einem erträglichen Verhältnis zu dem Widerstand der Elektrodenzuführung (1 Ohm) steht.

Bei unseren Messungen kamen jedoch zwei Messzellen zum Einsatz, die sich im Rohrdurchmesser geringfügig unterschieden, aber bereits eine merkliche Widerstandsänderung

brachten. Die mit den einzelnen Messzellen erhaltenen Ergebnisse wurden demnach getrennt ausgewertet. Mit der Messzelle 1 wurden die in den Abb. 12 bis 22, mit der Messzelle 2 die in den Abb. 23 bis 40 dargestellten Ergebnisse gewonnen. Die Abmessungen der beiden Messzellen sind wegen des uneinheitlichen Durchmessers nur mit grossen Toleranzen anzugeben:

Messzelle	Rohrdurchmesser	Einwaage
1	13.9 ± 0.3 mm (an einer Stelle 13.4 mm)	3 g
2	14.1 ± 0.1 mm	3 g

In der Tabelle 3 (S. 6) wird die Nummer der bei den einzelnen Versuchen verwendeten Messzelle mitaufgeführt. Eine zweite Messzelle wurde notwendig, da das Degussitrohr der Messzelle 1 gesprungen war. Die geringfügigen Abweichungen eines neuen Degussitrohres führten zu den Massen von Zelle 2.

5.) Evakuierung der mit Kohlegriess gefüllten Messzelle

Die ersten Vorversuche, die gefüllte Messzelle zu evakuieren, schlugen fehl. Auch bei langsamer Evakuierung klemmte die beweglich angeordnete Elektrode, indem sich der Griess zwischen die Gefässwand und die Elektrode schob. Auch eine während des Evakuierens aufgelegte äussere Last von 100 g konnte das Klemmen der Elektrode nicht verhindern, da bei einem Druck von 2 mm Hg das Strömungsgefälle von Messzelle zu Pumpstutzen so gross wurde, dass die Elektrode trotz der äusseren Last etwas hochgehoben wurde und der frei werdende Griess sich wieder zwischen die Wand und die Elektrode schob.

Auch das Verhalten des Widerstandes der Griesstrecke zeigte dieses an. Etwa bei 2 mm Hg begann der Widerstand zu wachsen und erreichte Werte von mehr als 100 Ohm; im Gegensatz dazu wurden bei gleicher äusserer Last vor dem Erreichen des Druckes von 2 mm Hg etwa 20 Ohm gemessen. Dieses Verhalten des Widerstandes der Griesstrecke kann nur damit erklärt werden, dass die an der Kohle frei werdenden Gase infolge ihrer hohen Strömungsgeschwindigkeit einen direkten Kontakt der einzelnen Körner verhindern und dadurch eine Widerstandserhöhung verursachen.

Bei allzu rascher Evakuierung wurde der Kohlegriess in die ganze Apparatur versprüht. Um dem abzuhelpen, verzichteten wir auf die wegen der gleichmässigen Druckfortpflanzung der äusseren Last innerhalb der Griesstrecke angestrebte gute Passung der Elektrode im Degussitrohr und verminderten den Durchmesser der Elektrode um einige Zehntelmillimeter. Damit wurde einmal das durch hochfliegenden Griess hervorgerufene Klemmen verhindert, und ausserdem führt die Verkleinerung der Elektrode zu einem besseren Druckausgleich im Gebiet über und unter der Elektrode. Ein zusätzlich angebrachter Schliff erlaubt zudem in Verbindung mit einem dünnen Kupferdraht, die bewegliche Elektrode nach dem Evakuieren abzuheben und so das eventuell eingetretene Klemmen ganz zu beseitigen.

Da es jedoch sehr fraglich ist, ob auch ein tagelanges Evakuieren der Kohlekörner bei Zimmertemperatur zum Erfolg führt, zumal es gerade hier auf ein gutes Vakuum ankommt, evakuierten wir den Kohlegriess bei gleichzeitigem Aufheizen. Ein in dem aus Messzelle, äusserem Widerstand und Akkumulator bestehenden Stromkreis dem äusseren Widerstand parallel geschaltetes Telephon bringt bei leicht aufgesetzter beweglicher Elektrode ein starkes Störgeräusch, das erst nach längerem Evakuieren verschwindet. Dieses Geräusch zeigt wohl ebenfalls die ständige Lagenänderung der Körner durch das vorhandene Druckgefälle zu Beginn des Evakuierens an. Das Aufheizen auf 950°C erfolgte innerhalb von zwei Stunden. Darauf wurde eine Stunde lang bei 950° abgepumpt und dann wieder abgekühlt. Die Apparatur selbst war trotz der grossen Schliffe so dicht, dass sich ein Druck von 10^{-1} mm Hg über Wochen hielt.

Die in dieser Arbeit angegebenen Drucke wurden bei laufender Pumpe gemessen und liegen daher etwas niedriger als der in der Messzelle tatsächlich herrschende Druck. Wir wollten dabei das Risiko vermeiden, durch Abstellen der Pumpe das Vakuum zu verschlechtern und damit die Oberfläche der Kohle wieder zu verändern. Um jedoch die Versuche reproduzierbar durchzuführen, wurde eine Druckmessung mit dem Mac-Leod-Manometer erst vorgenommen, wenn am Wärmeleitungsmanometer keine Veränderung des Druckes mehr beobachtet wurde.

6.) Messungen in vorgegebener Gasatmosphäre

Bei Messungen in einer Gasatmosphäre wurde der Kohlegriess vor der Gaszugabe der gleichen Vakuumbehandlung mit Ausglühen und ständigem Evakuieren unterworfen wie bei Messungen im Vakuum, da wir nur dann einen entsprechenden Erfolg erwarten konnten, wenn die Kohlekörner möglichst gasfrei vorlagen. Die verwendeten Gase wurden zur Nachreinigung lediglich durch eine Kühlfalle geschickt, um vor allem den Wasserdampf auszufrieren. Dabei wurde je nach Gasart flüssiger Stickstoff oder ein Kohlensäurebad als Kühlflüssigkeit eingesetzt. Der Gasdruck lag bei allen Versuchen bei etwa 100 mm Hg. Nur bei einigen Messungen mit CO/CO_2 wurden die Untersuchungen auch bei einem höheren Druck und mit Sauerstoff bei 22°C bei 3 mm Hg Gasdruck durchgeführt. Die Messungen in Wasserdampfatmosphäre bei 22°C aber fanden bei dem dieser Temperatur entsprechenden Sättigungsdampfdruck statt. Bei Einfüllung der Gase in eine bereits aufgeheizte Messzelle wurde erst 30 Minuten nach Füllung der Apparatur mit Gas die Messung vorgenommen, damit sich das Temperaturgleichgewicht wieder einstellen konnte.

Ergebnisse

1.) Berechnung der Ergebnisse

Der von uns bei gegebener Last gemessene Widerstandswert stellt den Widerstand der Kohlegriestrecke zusammen mit dem Widerstand der Elektrodenzuführung dar. Die Kenntnis des Elektrodenwiderstandes in Abhängigkeit von der Temperatur ist also erforderlich. Abb. 10 gibt die aufgestellten Eichkurven wieder. Dabei bezieht sich die Eichkurve 1 auf Messungen der Messzelle 1 und Eichkurve 2 auf Messungen der Messzelle 2. Eichkurve 1 wurde durch Interpolation aus zwei Kurven gewonnen. Die Widerstandsdifferenz bei gleicher Temperatur zwischen Eichkurve 1 und 2 kommt durch die Wahl verschieden legierter Zuführungsdrähte und Drahtquerschnitte zustande. Eichkurve 1 gilt, wenn für beide Zuführungen Platindrähte verwendet werden, Eichkurve 2 liegt den Messungen mit einer Platin- und einer Platin-Beryllium-Magnesium-Zuführung zugrunde. An einem Beispiel soll nun gezeigt werden, wie die Auswertung eines einzelnen Versuchs vorgenommen wurde.

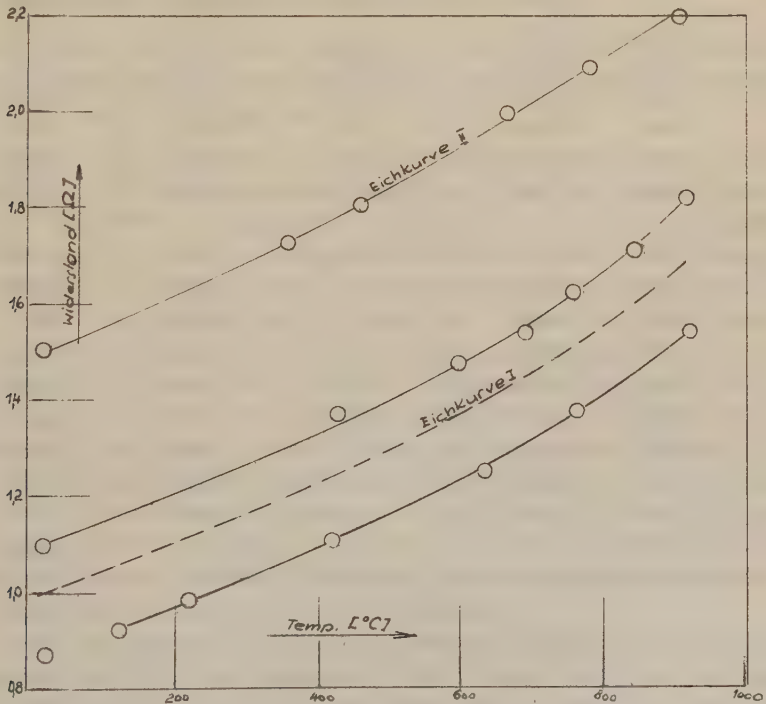


Abb. 10 Die Temperaturabhängigkeit des Elektrodenwiderstands

Die in Tabelle 2 aufgeführte Messung wurde an Luft bei einer Temperatur von 22°C durchgeführt und hat in der Tabelle die Nummer 1. Die Spalte 1 der Tabelle 2 gibt die Ursache der Last an. Dabei bedeutet P_1 das Gewicht der beweglichen Elektrode zusammen mit dem Aluminiumgestänge und dem Führungsteller.

Tabelle 2

Ursache der Last	Wirk- same Last	Verschiebung der Nullage bei Last- auflage	Der Verschie- bung entspre- chende Last- korrektur	Korrigierte Last	Widerstand der Griess- strecke ab- züglich Elek- trodenwiderst.
	g	mm	g	g	Ohm
P_1	13			13.0	29.50
P_1+P_2	36			36.0	16.34
$P_1+P_2+P_x$	69	0.006	0.2	68.8	9.60
	102	0.010	0.3	101.7	8.20
	135	0.026	0.86	134.1	6.80
	201	0.050	1.66	200.4	5.27
	366	0.086	2.8	363.2	3.42
	531	0.126	4.1	526.9	2.68
	696	0.156	5.1	690.9	2.30
P_m (grösste Last)	861	0.188	6.2	854.8	2.00
	696	0.186	6.1	589.9	2.02
	531	0.182	6.0	525.0	2.14
	366	0.170	5.6	360.4	2.40
	201	0.160	5.2	195.8	3.19
	135	0.121	4.0	131.0	4.13
	102	0.112	3.7	98.3	4.86
$P_1+P_2+P_x$	69	0.106	3.5	65.5	6.37
P_1+P_2	36	(0.102)		36.0	9.03
P_1	13			13	18.40

P_1 kann auch ganz abgehoben werden, so dass die Kohlegriessstrecke nicht mehr belastet ist. Vor jedem Versuch wurde P_1 abgehoben und so für jede Messung der gleiche Ausgangszustand hergestellt, da es ja für die zu erwartenden Hysteres-Erscheinungen wesentlich ist, ob zu Beginn der Messung bereits eine Vorlast vorliegt oder ob die Messung vom Zustande der Last Null ausgeht.

P₂ gibt das Gewicht der Druckfeder zusammen mit dem Führungsrohr an und bildet die zweite Laststufe. Von hier ab kann die Last kontinuierlich mit der Druckfeder variiert werden.

Die Spalte 2 enthält die auf Grund der Eichkurve der Druckfeder und der bereits mit der Mikrometerschraube vorgenommenen Verkürzung des Federwegs berechneten Lastwerte. Dabei ist ausserdem bereits der Einfluss des in Abb. 11 gezeigten Spiegels berücksichtigt, da dieser das Eigengewicht von Druckfeder und Führungsrohr je nach der in Spalte 3 aufgeführten, mit Hilfe des Spiegels festgestellten Nullpunktverschiebung verändert. Spalte 3 bringt die mit dem Drehspiegel gemessene Verschiebung der Nullage. Die daraus sich ergebende Lastkorrektur gibt Spalte 4 wieder. Spalte 5 bringt endlich die korrigierte Last. Den gemessenen Widerstand der Kohlegriessstrecke abzüglich des Elektrodenwiderstands (1 Ohm) bringt Spalte 6. Spalte 6 stellt also den Widerstand der Kohlegriessstrecke bei der in Spalte 5 aufgeführten Last dar. Die Auftragung dieser Messwerte im doppeltlogarithmischen System zeigt Abb. 12b (Nr. 1).

2.) Ergebnisse mit Kohlegriess aus Antrazit in Messzelle 1

Als Kriterium für die Untersuchungen der Abhängigkeit des Widerstandes einer Kohlegriessstrecke von der Gasadsorption wählten wir die Bestimmung der Widerstands/Last-Abhängigkeit.

Abb. 12b zeigt die Widerstands/Last-Charakteristik der Griessstrecke in der Messzelle 1, wie sie sich unmittelbar nach dem Füllen der Messzelle ohne irgendwelche Vorbehandlungen ergab. Wir wählten auch hier wieder wie in der Diplomarbeit (I. it. 23) die Darstellung im doppeltlogarithmischen System. Zum Vergleich wird noch die Kurve Nr. 1 in linearen Koordinaten dargestellt (Abb. 12a). Nach dem Aufheizen auf 350°C bzw. 668°C wurden bei diesen beiden Temperaturen Widerstands/Last-Charakteristiken aufgenommen. Abb. 12b (s.S. 22) zeigt für die Kurven 2 und 3 ein Abnehmen der Steigung des bei steigender und fallender Last gewonnenen Astes der Schleifen mit wachsender Temperatur. Die spätere Auswertung dieser Messungen zeigt, dass diese bei steigender Temperatur sich ergebenden Werte kaum reproduzierbar sind und die ständig entweichenden Gasmenigen den Kontaktdruck in unkontrollierbarer Weise verändern. Diese Aussage trifft vor allem für die Messung bei 350°C zu, während die Messung bei 668°C infolge der bereits weiter fortgeschrittenen Entgasung schon eher eine Auswertung ermöglicht.

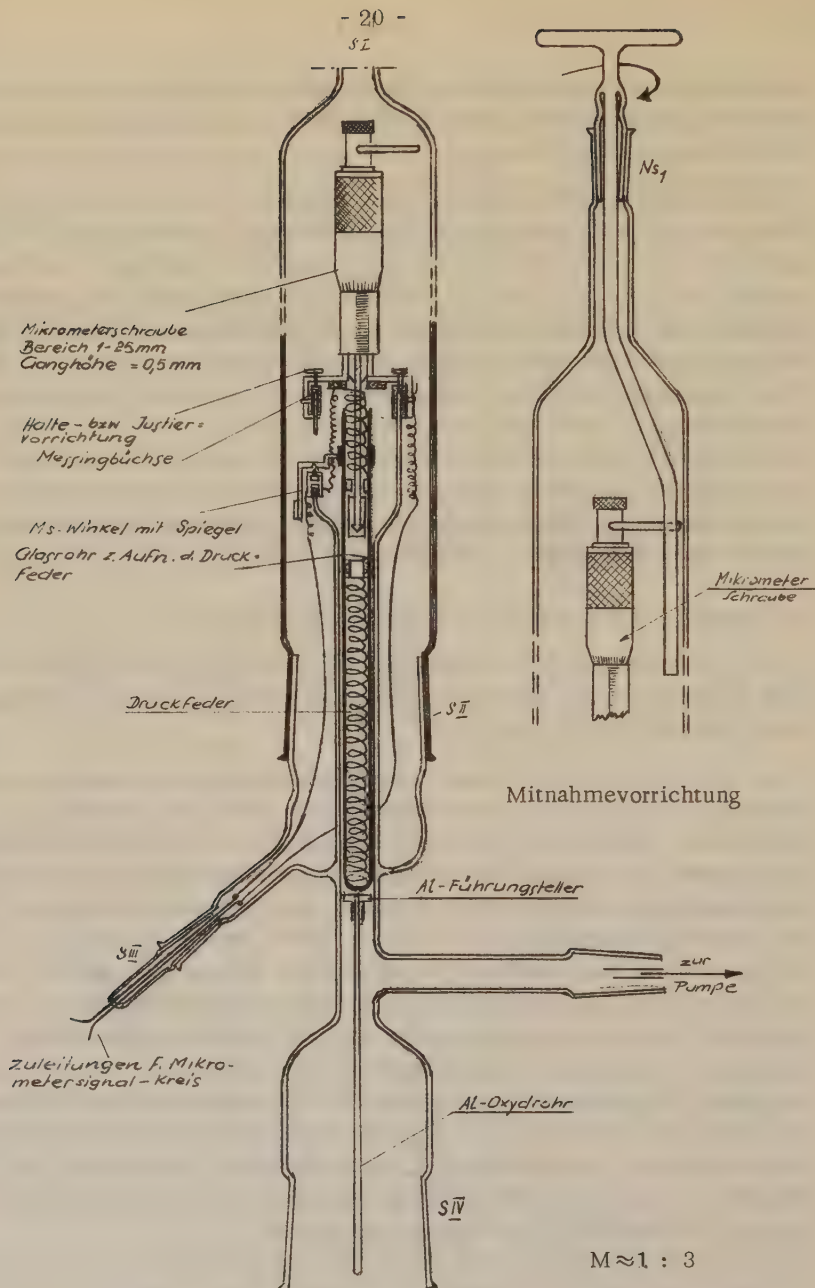


Abb. 11 Aufbau der Vorrichtung zur Ausübung mech. Druckkräfte im Vakuum

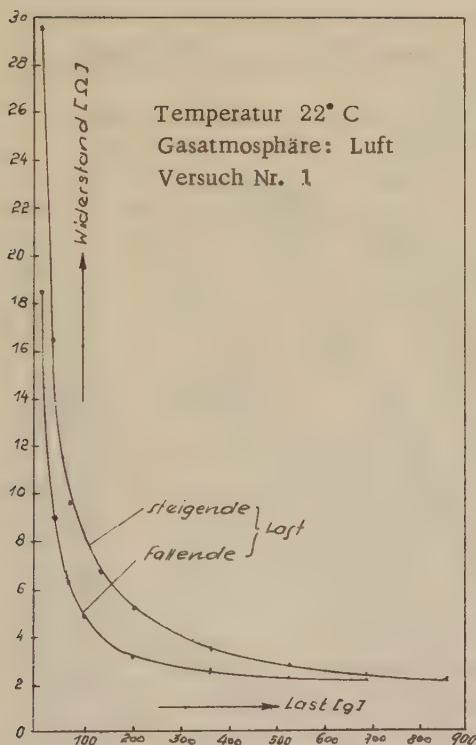


Abb. 12 a

Widerstand der Griess-Strecke
in Abhängigkeit von der
äusseren Last

Die Temperatur wurde nun auf 950° C erhöht. Nach einer einstündigen Behandlung des Kohlegriesses bei dieser Temperatur wurden Messungen nach dem Abkühlen bei 665° C und 353° C sowie bei 22° C im Vakuum vorgenommen. Diese Ergebnisse zeigt Abb. 13 (s.S. 23) mit den Kurven Nr. 4, 5 und 6. Hier ist mit fallender Temperatur ein Anwachsen der Steigung der beiden Kurvenäste festzustellen. Die bei 22° C im Vakuum nach der Temperaturbehandlung erhaltene Widerstands/Last-Beziehung (Nr. 6) weist jedoch im Gegensatz zu der an Luft vorgenommenen Messung Nr. 1 keine so grosse Steigung des bei steigender Last gewonnenen Kurvenastes mehr auf. Eine grössere Steigung stellt sich erst wieder ein, wenn nach der Temperaturbehandlung im Vakuum wieder Luft zugegeben wird, wie es in Abb. 14 (s. S. 23) durch die Kurven 7 und 8 gezeigt wird. Der Einfluss der Endlast, die in Kurve 7 mit 855 g und in Kurve 8 mit 365 g anzugeben ist, macht sich zumindest nach einer vorausgehenden Messung mit grösserer Endlast kaum bemerkbar und liefert das gleiche Ergebnis.

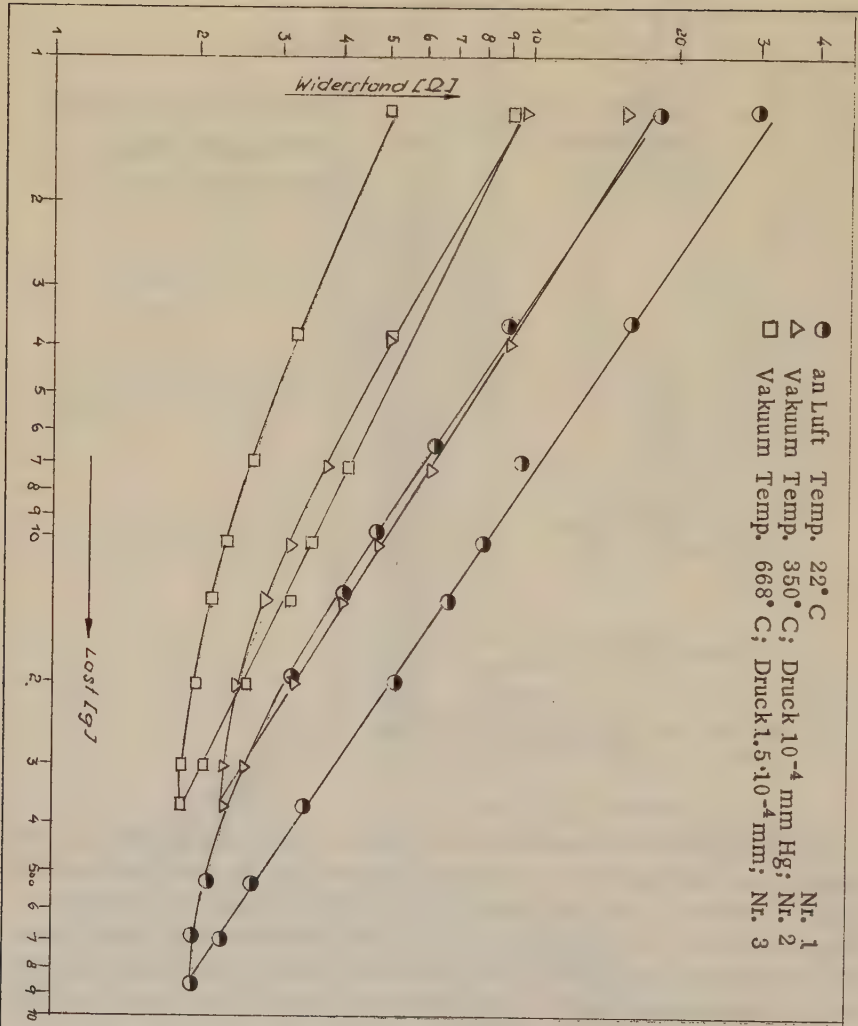
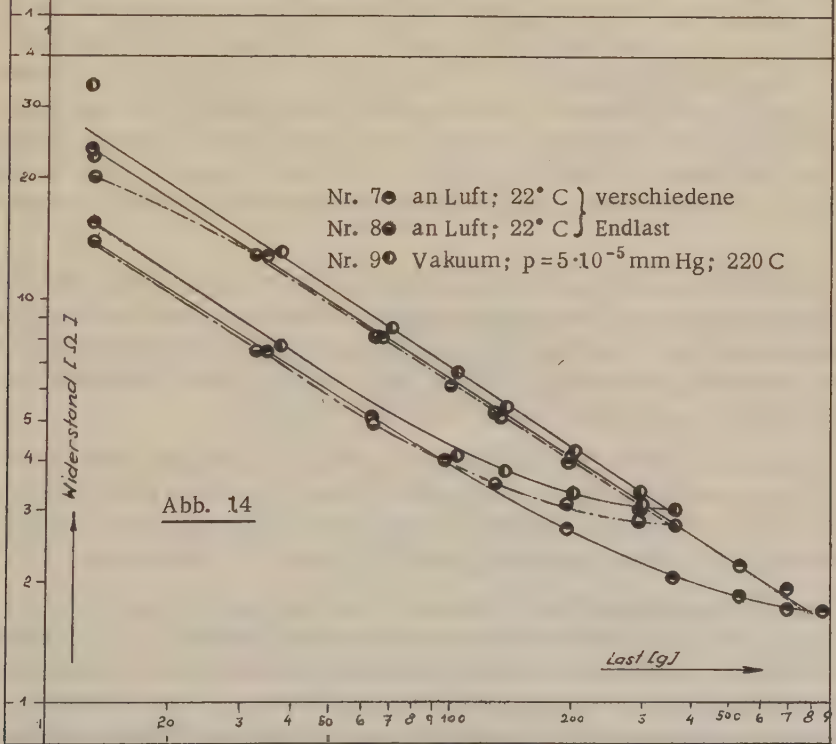
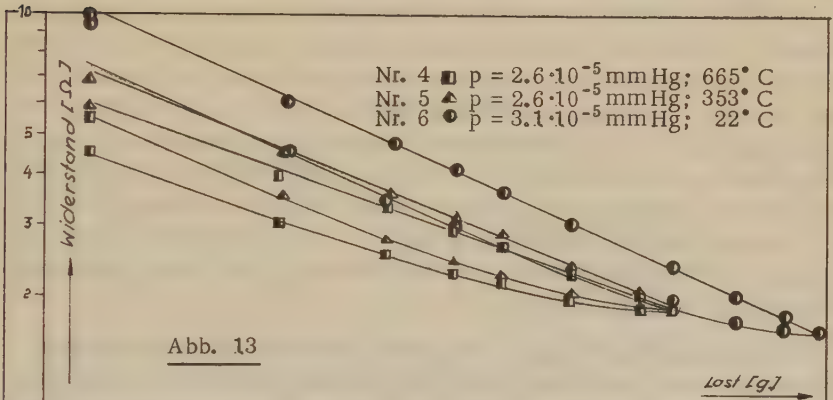


Abb. 12b Widerstand der Griess-Strecke in Abhängigkeit von der äusseren Last

Widerstand der Griess-Strecke in Abhängigkeit von der äusseren Last



Da die bei erneutem Evakuieren entweichende Gasmenge nach einer vorhergehenden Temperaturbehandlung im Vakuum und anschliessendem Druckausgleich in Luft wesentlich geringer ist, konnte Kurve 9 nach einstündiger Evakuierung bei Zimmertemperatur aufgenommen werden. Auch hier zeigt sich im Gegensatz zu der in Abb. 13 Nr. 6 aufgezeichneten Messung im Vakuum eine Erhöhung des Widerstandes der Griessstrecke, der wie bei der Messung bei 350°C (Abb. 12b Nr. 2) von unkontrollierbaren Einflüssen der aus der Oberfläche ausströmenden Gase auf die Kohlekontakte herrührt. Diese Erklärung ergibt sich im Zusammenhang mit den auch auf S. 15 beschriebenen Erfahrungen beim Evakuieren. Für die weiteren Messungen und für die endgültige Auswertung der Ergebnisse kommen also nur Griessproben in Betracht, deren Vorbehandlung durch Evakuieren und Ausheizen die Gewähr für eine möglichst gasfreie Kohleoberfläche bietet.

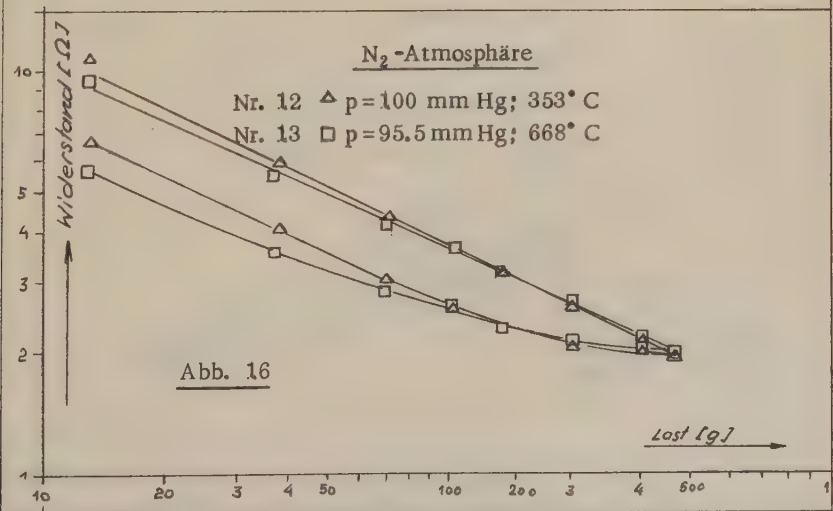
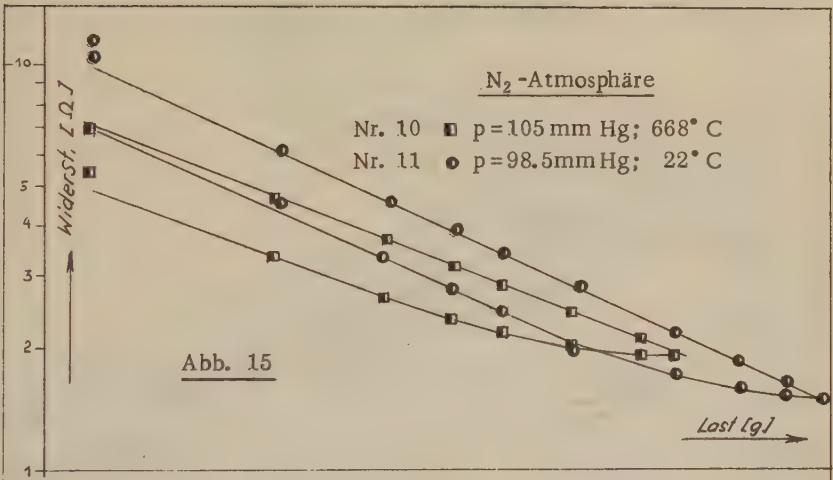
Die nun folgenden Messungen wurden in verschiedenen Gasatmosphären durchgeführt. Dabei wurde der Kohlegriess erst evakuiert und eine Stunde bei einer Temperatur von 950°C geglüht. Anschliessend wurden während des Abkühlens bei den Temperaturen 665°C und 350°C sowie bei 22°C Widerstands-Last-Diagramme aufgenommen. Nach Erreichen der Zimmertemperatur wurden die gleichen Temperaturstufen bei steigender Temperatur nochmals gemessen, da sich schon nach den ersten Messungen herausgestellt hatte, dass der Temperatureingang der Vorbehandlung die Ergebnisse beeinflusst. Auf dieses Verhalten gehen wir bei der weiteren Auswertung der vorliegenden Messungen noch einmal näher ein.

Die Abb. 15 und 16 (s. S. 25) zeigen nun die Kurvenzüge, die das Verhalten der Widerstands/Last-Abhängigkeit in einer Stickstoffatmosphäre für verschiedene Temperaturstufen beschreiben. Die linksseitig halbgefüllten Symbole geben an, dass die Messung während des Abkühlens vorgenommen wurde, während offene Symbole einen steigenden Temperaturverlauf anzeigen.

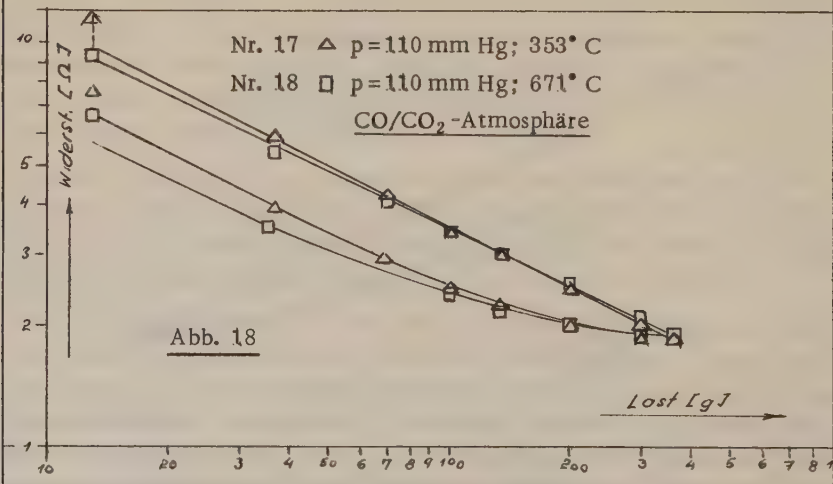
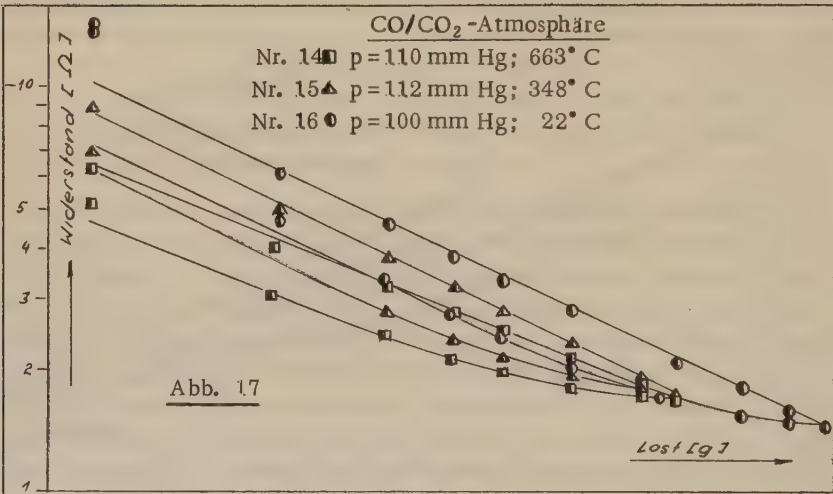
Die Abb. 17 und 18 (s. S. 26) bringen die Messergebnisse aus Versuchen in CO/CO_2 -Atmosphäre. Dabei dürfte es sich bei der Temperatur von etwa 650°C um ein CO/CO_2 -Gemisch handeln, das dem Boudouardgleichgewicht entspricht. Die Messung bei Zimmertemperatur erfolgte in einer CO_2 -Atmosphäre.

In einer Argon- bzw. einer Wasserstoffatmosphäre wurden die in Abb. 19 bis 21 (s. S. 27-28) dargestellten Messungen durchgeführt. Während in Argon sowohl bei steigender als auch bei fallender Temperatur gemessen wurde, untersuchten wir das Verhalten des Kohlegriesses in Wasserstoffatmosphäre nur unmittelbar nach der Glühung bei 950°C , das heisst für die bei fallender Temperatur durchlaufenen Temperaturstufen von 666°C , 356°C und 22°C .

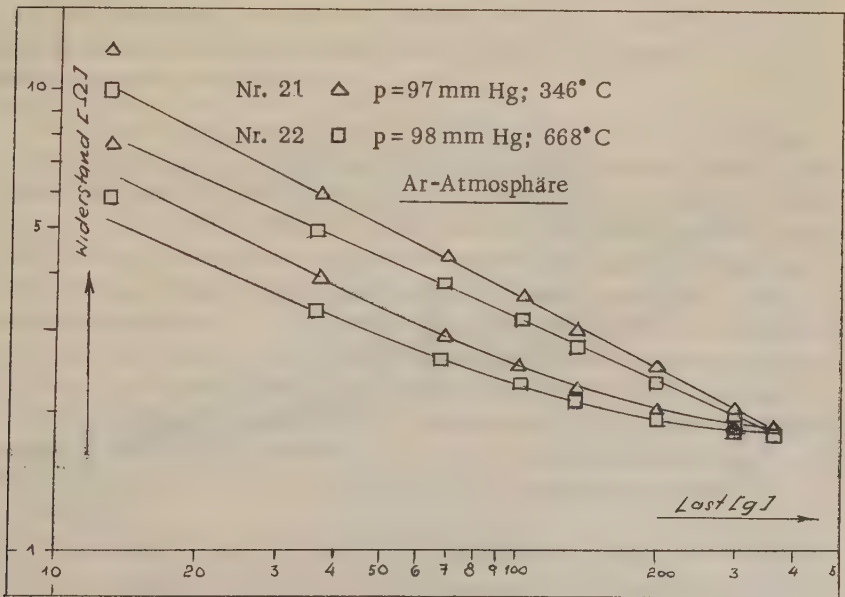
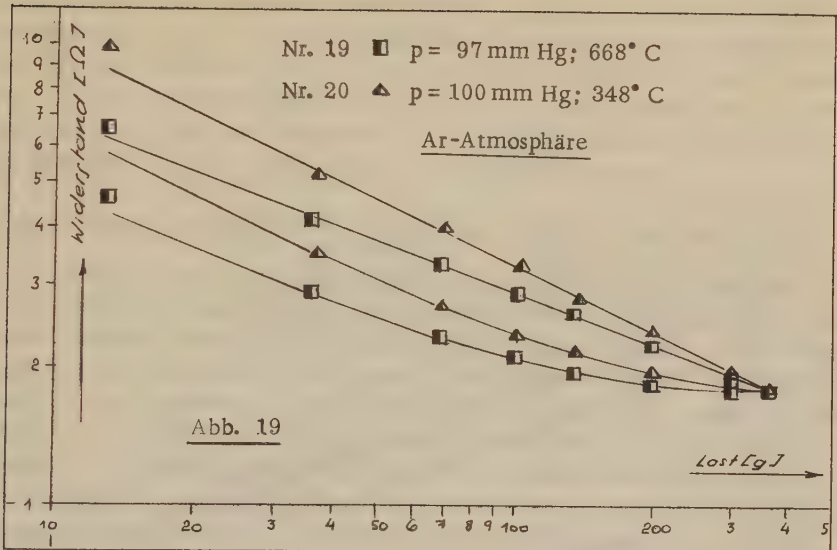
Widerstand der Griess-Strecke in Abhängigkeit von der äusseren Last



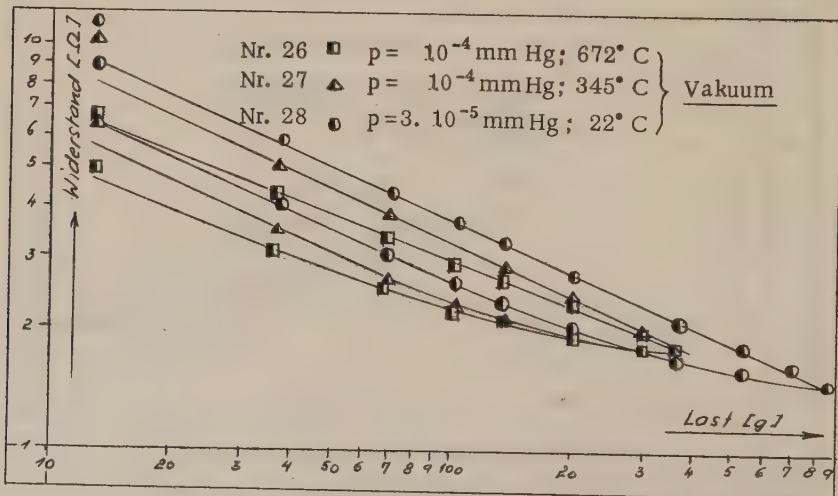
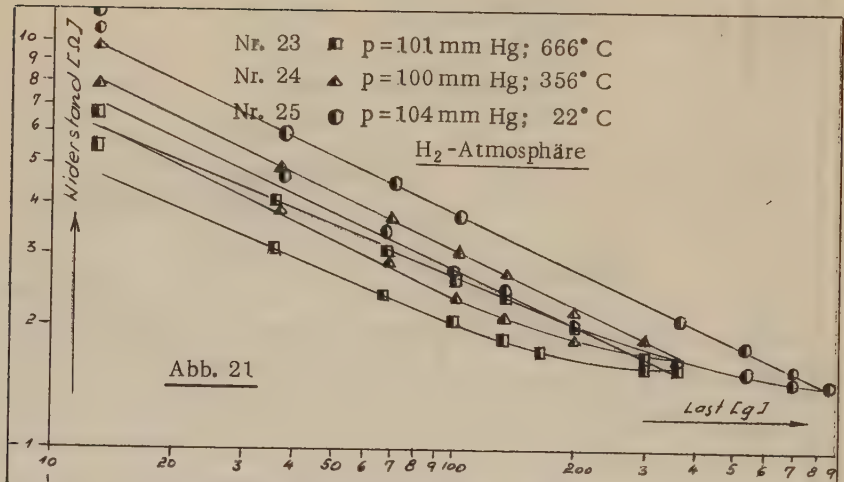
Widerstand der Griess-Strecke in Abhängigkeit von der äusseren Last



Widerstand der Griess-Strecke in Abhängigkeit von der äusseren Last



Widerstand der Griess-Strecke in Abhängigkeit von der äusseren Last



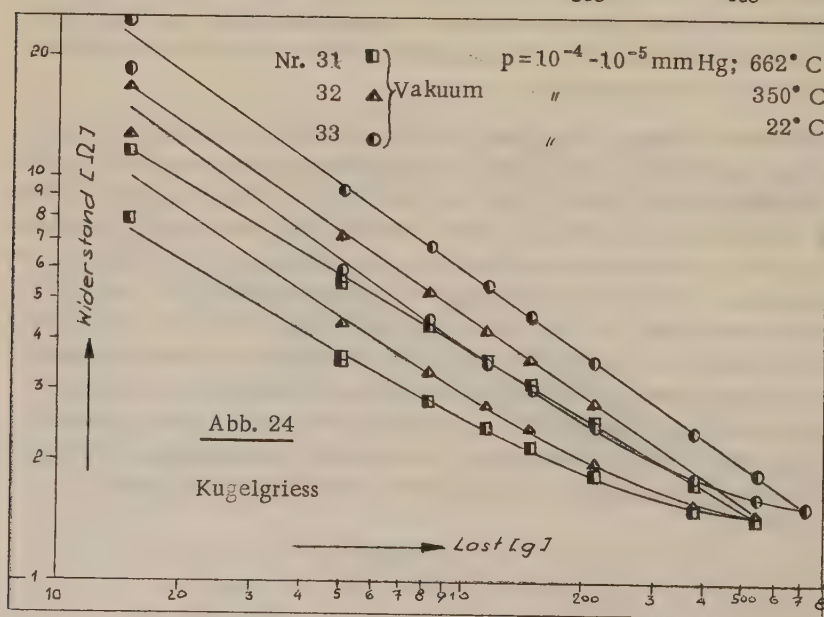
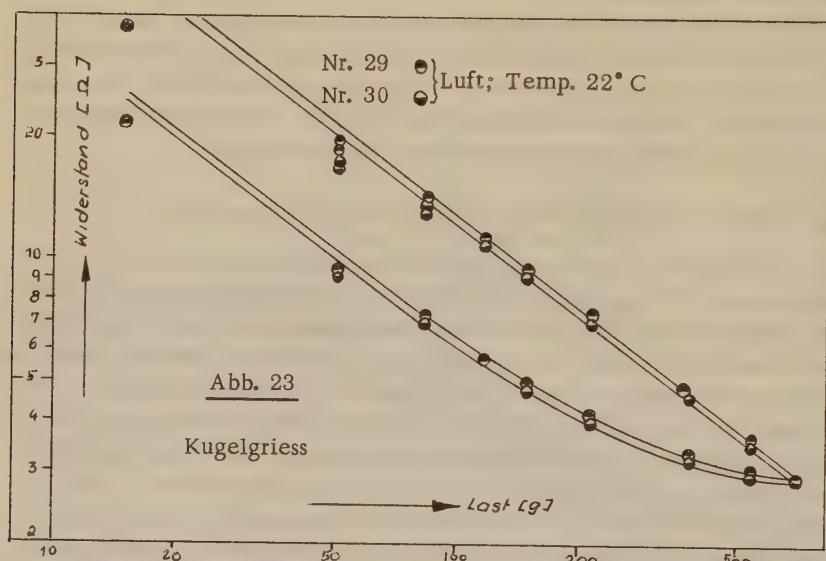
Eine Wiederholung der Messungen im Vakuum bei fallendem Temperaturverlauf zeigt die Abb. 22 (s. S. 28). Für die weitere Auswertung sind vor allem diejenigen Ergebnisse von Bedeutung, die bei fallender Temperatur unmittelbar nach der Glühung bei 950°C durchgeführt wurden, da hier die Oberfläche der Kohle mit der grössten Wahrscheinlichkeit ohne adsorbierte Gasschicht vorliegt. Leider kann auf die mit dem Mac-Leod-Manometer gemessenen Drucke kein allzu grosser Wert gelegt werden, da der Kohlegriess selbst die Gase bindet und dadurch das Vakuum verbessert, so dass die gemessenen Druckwerte über die noch von der Kohle gebundene Gasmenge nichts aussagen.

3. Beschreibung der Ergebnisse mit Kuglegriess in der Messzelle 2

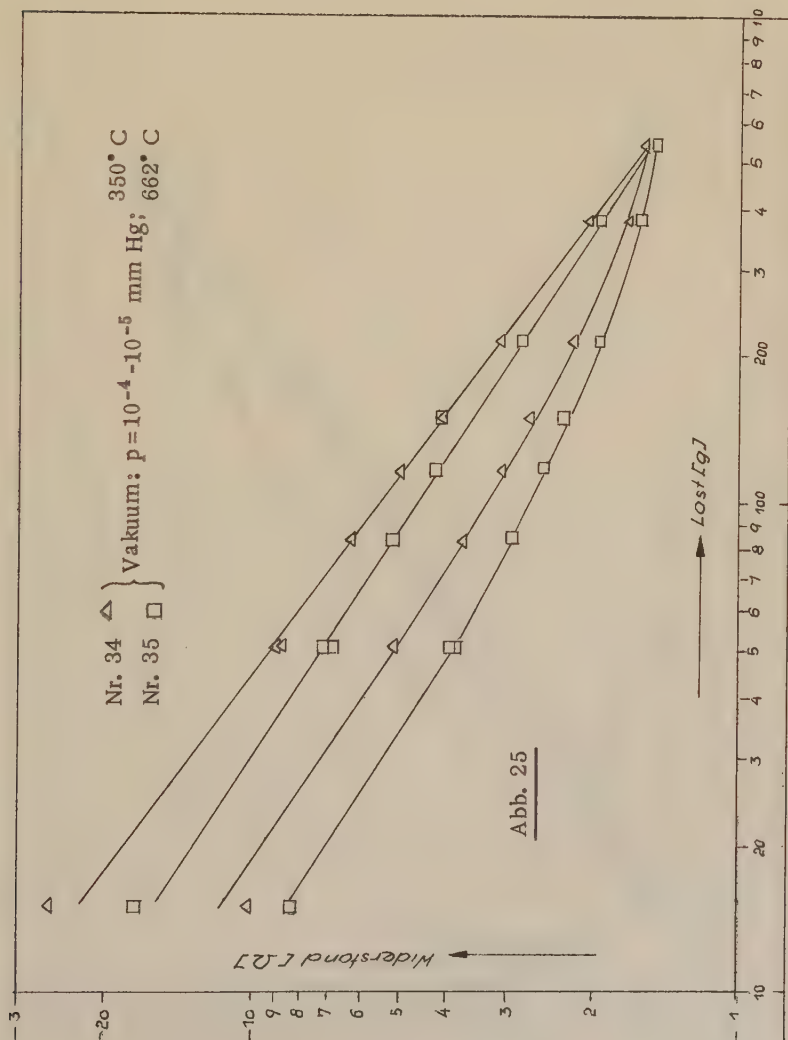
Um den Einfluss der geometrischen Form der Kohlegriesskörner auf die Kurvenform der Widerstands/Last-Abhängigkeit und auf die Hysterese zu untersuchen, führten wir Messungen mit einer Kohlegriessstrecke durch, deren Körner kugelige Gestalt aufweisen. Wir untersuchten vor allem die Änderung der Kurvenform mit der Temperatur. Abb. 23 Nr. 29 und Nr. 30 (s. S. 30) zeigen die Widerstands/Last-Beziehung an Luft gleich nach dem Einfüllen des Griesses in die Messzelle. Es gelangt hier die Messzelle 2 zum Einsatz. Nach sehr langsamer Evakuierung und einer Glühung bei 915°C wurden die in Abb. 24 (s. S. 30) gezeigten Kurven für 662°C , 350°C und 22°C aufgenommen. Im Gegensatz zum geometrisch beliebig geformten Kohlegriess bleiben hier die Steigungen verhältnismässig gross, aber die Kurvenform ändert sich nicht. Die Abb. 24 zeigt dann die während des Aufheizens bei steigender Temperatur erhaltenen Messwerte für 350°C und 662°C .

Anschliessend wurden nach erneuter Luftzugabe drei Messungen bei einer Temperatur von 22°C vorgenommen. Auffallenderweise zeigen die unter gleichen Bedingungen erhaltenen Kurven der Abb. 26 (s. S. 32) nach jeder Wiederholung einen leichten Anstieg des aufsteigenden Astes, während sich der absteigende Ast der Kurve nicht im gleichen Masse verschiebt. Wie in Abb. 27 (s. S. 33) zu erkennen ist, wurden die Messungen für die Temperaturen 665°C und 350°C noch einmal wiederholt, da, wie auch aus den in Abb. 12b bis 22 gewonnenen Kurven zu ersehen ist, trotz gleicher Versuchsbedingungen die Steigung sowie der Abstand der beiden Äste verschieden ausfallen können. Das Verhalten des Kuglegriesses im Vakuum bei 22°C ist noch aus Abb. 28 (s. S. 34) zu entnehmen. Auch hier wurde der Kohlegriess, wie bei allen vorausgehenden Versuchen, bei laufender Pumpe evakuiert und bei 915°C eine Stunde lang geglüht.

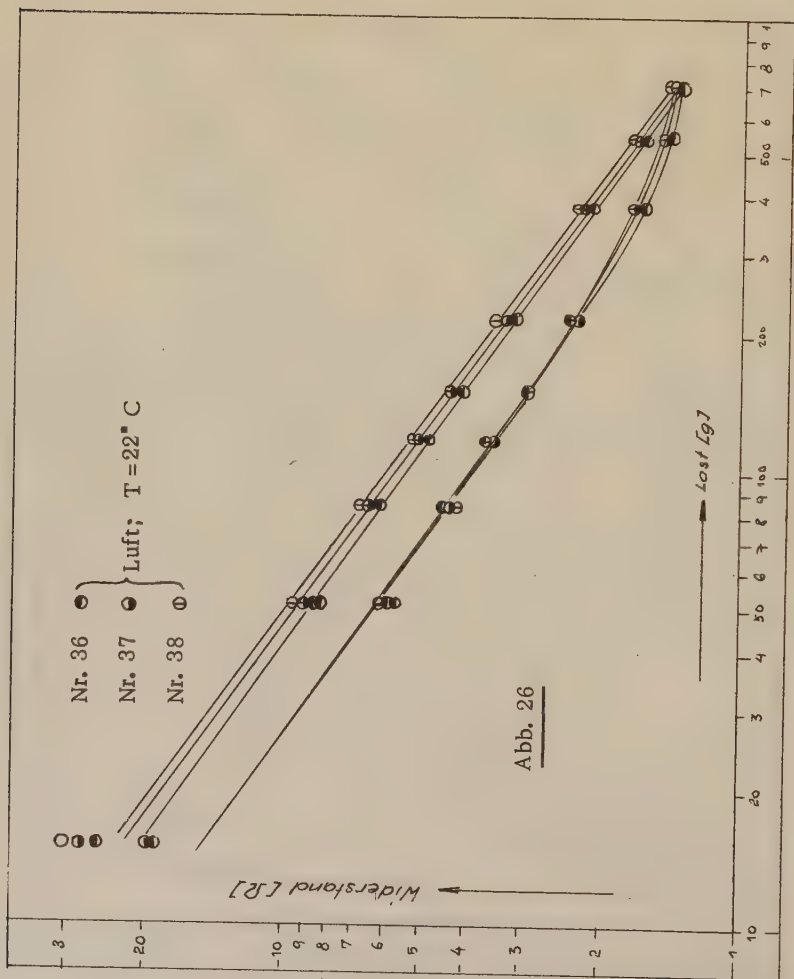
Widerstand der Griess-Strecke in Abhängigkeit von der äusseren Last

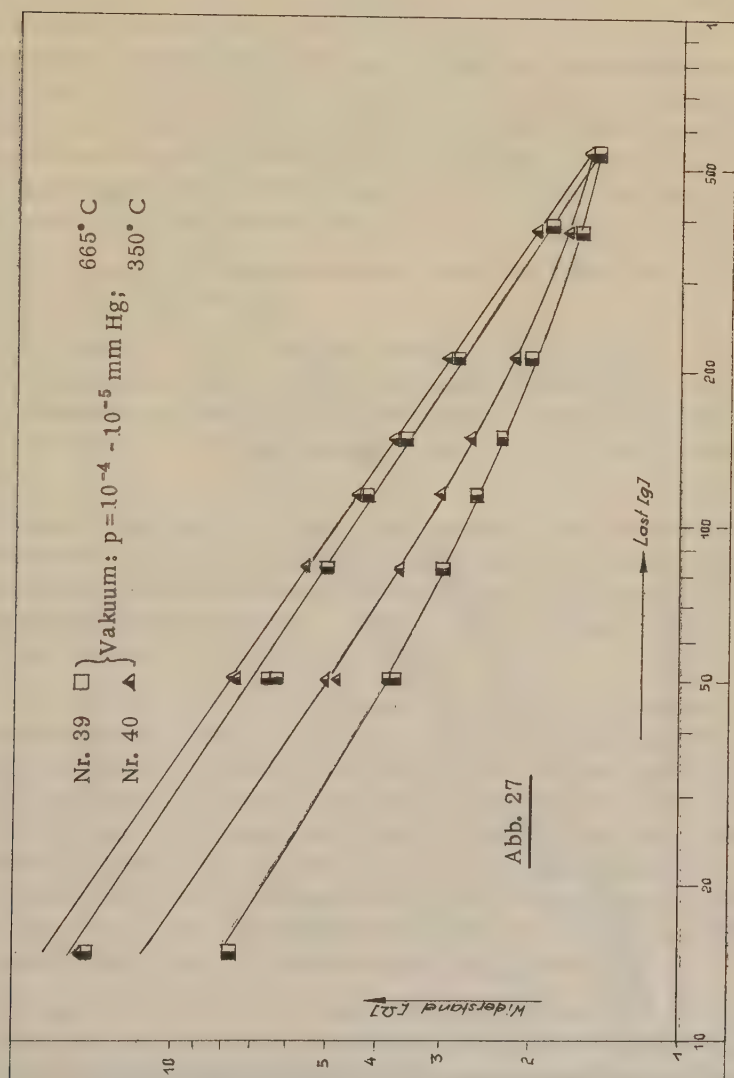


Widerstand der Griess-Strecke in Abhängigkeit von der äusseren Last

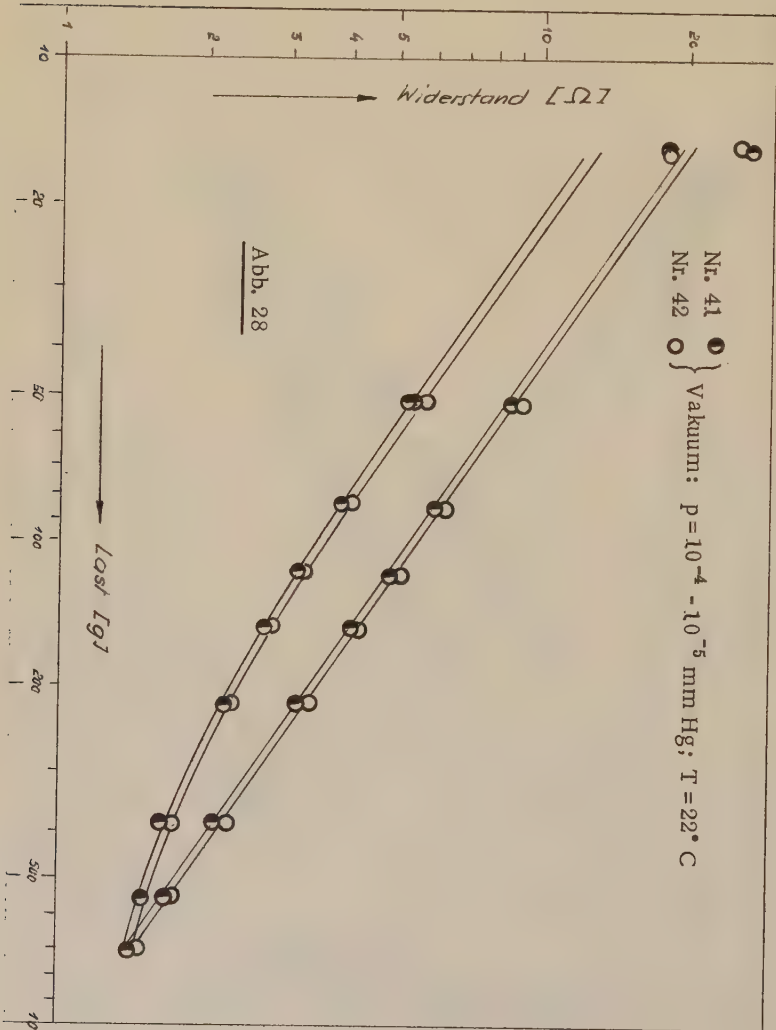


Widerstand der Griess-Strecke in Abhängigkeit von der äusseren Last





Widerstand der Griess-Strecke in Abhängigkeit von der äusseren Last



4.) Fortsetzung der Messungen an Kohlegriess der Probe 1 in der Messzelle 2

Um über das unterschiedliche Verhalten der Widerstands/Last-Beziehungen, die unter gleichen Temperatur- und Druckbedingungen gewonnen wurden, eine Aussage zu erhalten, führten wir nun eine weitere Reihe von Messungen durch. Abb. 29 bis 31 (s. S. 36) zeigen je zwei Messungen, die während des Aufheizens und Abkühlens der Messzelle bei etwa $350 \pm 5^\circ\text{C}$ gewonnen wurden. Die Temperaturangaben der einzelnen Kurven differieren etwas, da ein Nachregeln der Temperatur der Messzelle vermieden wurde. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass geringe Temperaturschritte in einer dem allgemeinen Temperaturverlauf entgegengesetzten Richtung sofort Störungen der Messung verursachen, die wohl von einer Änderung der Messzellenabmessung durch die Temperatur und der dadurch auftretenden Packungsänderung der Körner in der Griesstrecke herrühren.

Auf den von uns als Packung verstandenen Zustand der Kohlegriessanhäufung gehen wir auf S. 62 noch näher ein.

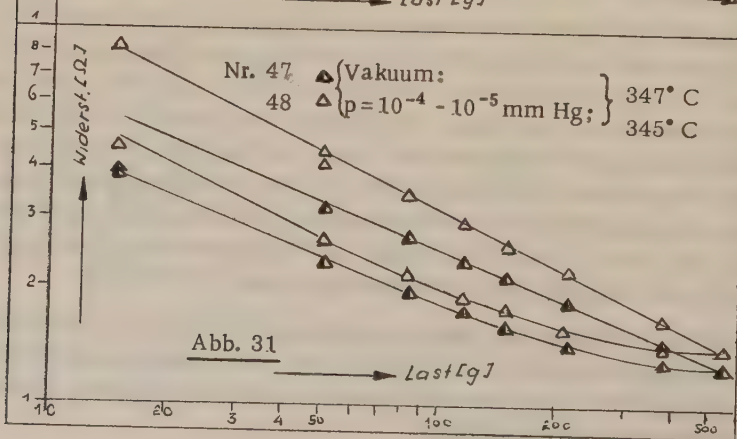
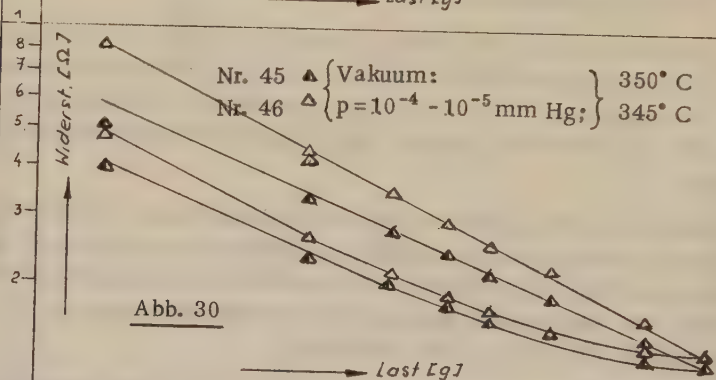
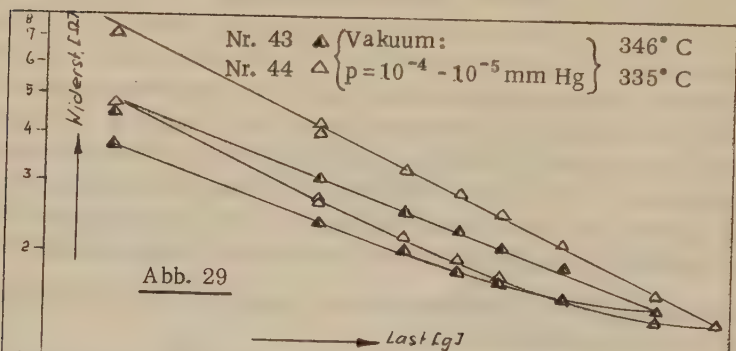
Die Abb. 32 und 33 (s. S. 37) bringen Messungen bei 662 bis 665°C und Abb. 34 (s. S. 37) zeigt noch einmal das Verhalten der Griesstrecke in einer CO/CO_2 -Atmosphäre bei 652°C . Der Gasdruck wurde bei diesen Versuchen zwischen 100 und 624 mm Hg variiert; ein besonderer Effekt wurde dadurch nicht erzielt.

Bei Zimmertemperatur (22°C) wurden nach entsprechender Vorbehandlung noch Messungen an Luft und im Vakuum vorgenommen. Abb. 35 und 36 (s. S. 38) zeigen die dabei erhaltenen Ergebnisse. Der Einfluss einer Argonatmosphäre auf das Verhalten der Griesstrecke wurde an zwei weiteren Messungen bei 22°C untersucht und in Abb. 37 (s. S. 39) dargestellt.

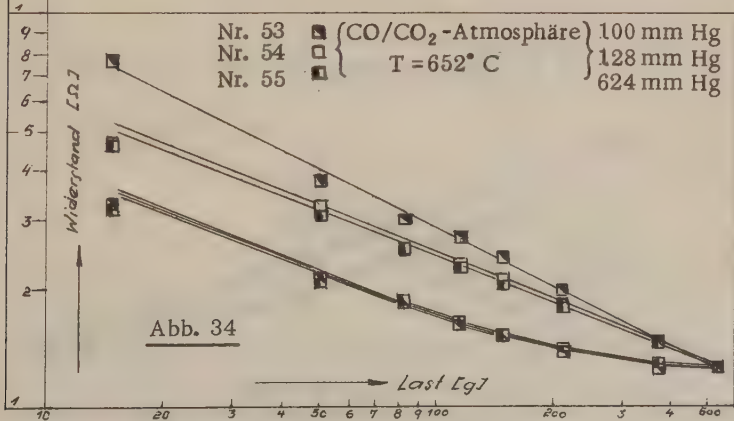
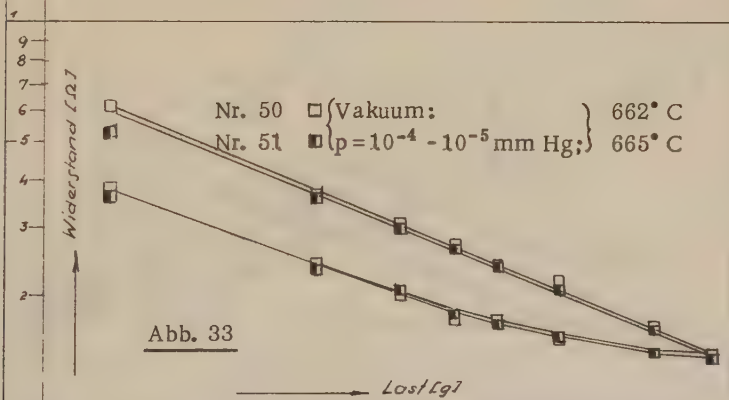
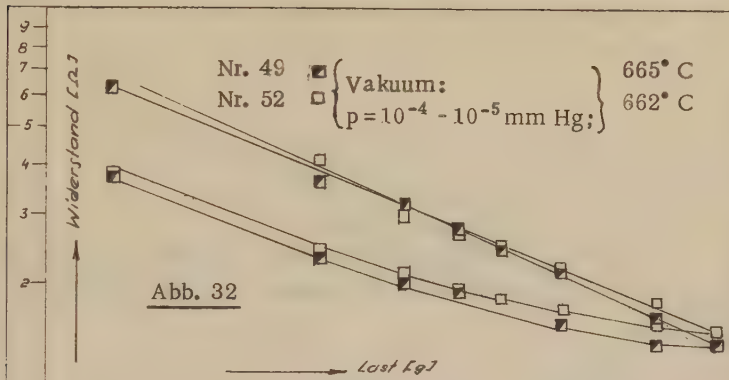
Schliesslich führten wir noch Versuche mit Wasserdampf und Sauerstoff bei Zimmertemperatur durch (Abb. 38 und 39, s. S. 39). Die Kohlegriessstrecke wurde dabei im Vakuum eine Stunde lang bei 915°C im Vakuum geglüht und unter ständigem Pumpen abgekühlt. Anschliessend wurde bei 22°C die Widerstands/Last-Abhängigkeit aufgenommen, dann die Messzelle mit einem Gefäss mit destilliertem Wasser verbunden und 30 Minuten dem Wasserdampf ausgesetzt. Die dabei eingetretene Widerstandsänderung bei einer konstanten äusseren Last zeigt Abb. 40 (s. S. 40). Die Messung der Widerstands/Last-Abhängigkeit in einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre gibt Abb. 39 wieder.

Nachdem der Wasserdampf durch stundenlanges Evakuieren und Ausheizen aus dem Kohlegriess wieder entfernt worden war, wurde die Messung mit Sauerstoff in gleicher Weise ausgeführt. Auffallend ist, dass der Wasserdampf sich wohl am schwersten abpumpen lässt.

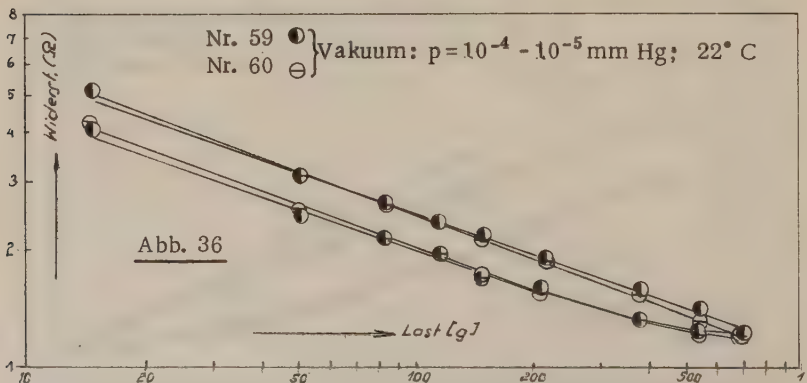
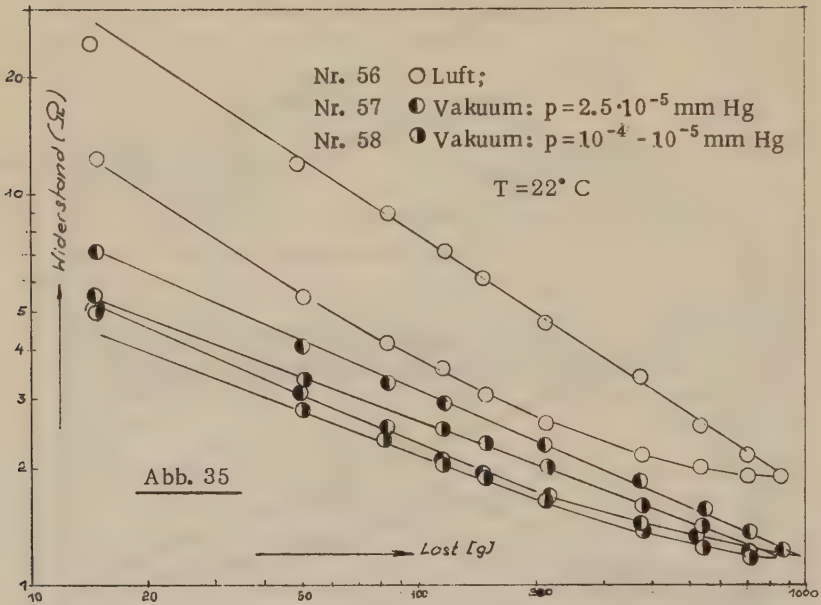
Widerstand der Griess-Strecke in Abhängigkeit von der äusseren Last



Widerstand der Griess-Strecke in Abhängigkeit von der äusseren Last



Widerstand der Griess-Strecke in Abhängigkeit von der äusseren Last



Widerstand der Griess-Strecke in Abhängigkeit von der äusseren Last

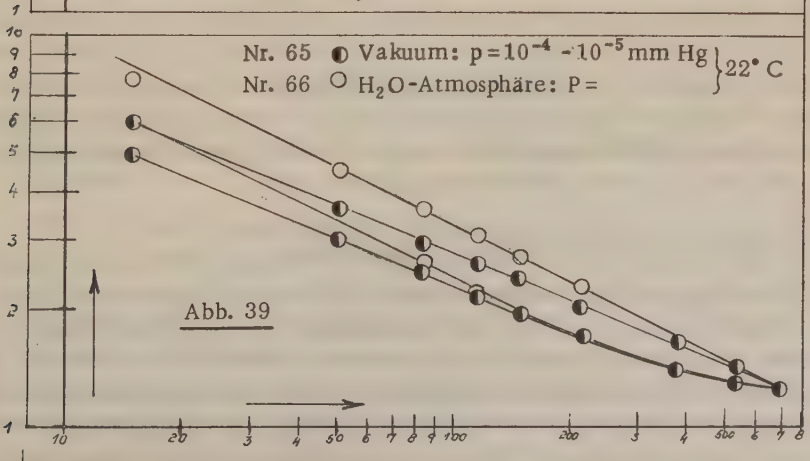
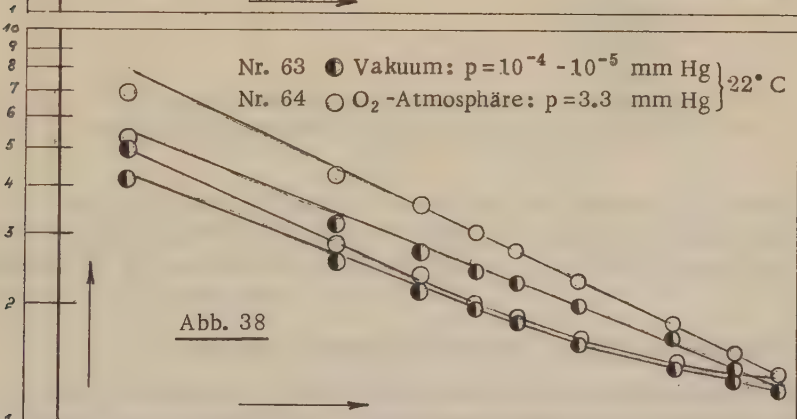
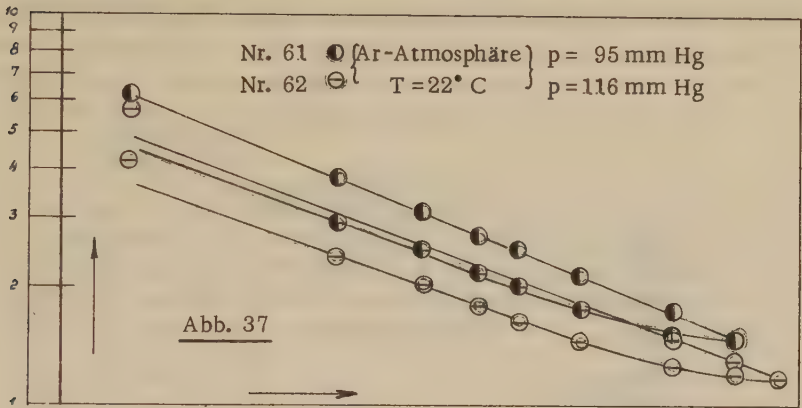
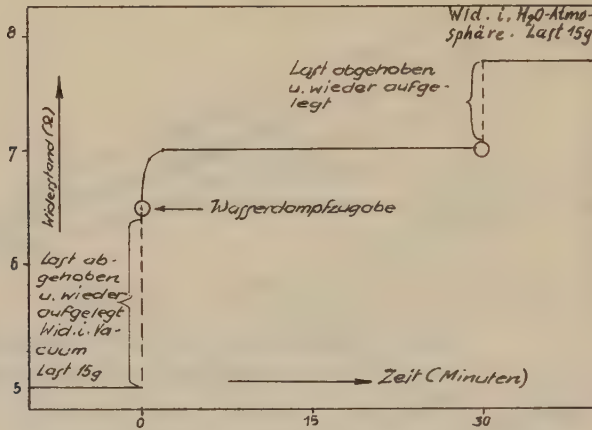


Abb. 40 Änderung des Widerstandes mit der Zeit bei Wasserdampfzugabe



Die in Sauerstoffatmosphäre erhaltenen Ergebnisse zeigt Abb. 38.

Um einen Vergleich und eine weitere Auswertung der Resultate zu ermöglichen, ist eine eingehende Diskussion der bei allen Messungen sich ergebenden Kurvenform des auf- und absteigenden Astes der Widerstands/Last-Abhängigkeit notwendig. Ausserdem ist darüber zu entscheiden, ob ein direkter Vergleich unter Berücksichtigung der veränderlichen Parameter wie Temperatur, Gasatmosphäre, Aufheizen oder Abkühlen möglich ist oder ob der Einfluss der auftretenden Hysterese die Ergebnisse einem direkten Vergleich entzieht.

5.) Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Messungen

Die Genauigkeit ist für die Lastwerte mit 3% vom Absolutwert anzugeben. Die Laststufen P_1 und P_2 weisen eine Ungenauigkeit von $\pm 3\%$ auf, da durch die Elektrodenzuführung Kräfte in der einen oder anderen Richtung wirksam sind. Die mittels der Druckfeder eingestellte Last ist wegen der nicht ganz reversiblen Einstellung der Nullage der Feder infolge der Reibung im Führungsrohr bei steigender bzw. fallender Last mit +3% bzw. -3% anzugeben, da eine Abhängigkeit vom

Spannen bzw. Entspannen der Feder vorliegt.

Die Unsicherheit für die Widerstandswerte ist abhängig von der absoluten Höhe des Widerstandes und der Grösse des Brückenstroms. Nachfolgende Tabelle soll die Messgenauigkeit in Prozent für Widerstände von 2.4 und 40 Ohm bei einem Brückenstrom von 2 oder 10 mA zeigen.

Tabelle 3

Brückenstrom in mA	Widerstand in Ohm	Messgenauigkeit in % für R in Ohm
2	2	1.50
2	4	1.25
2	40	1.00
10	2	0.30
10	4	0.25
10	40	0.20

Die hier angegebenen Genauigkeiten entsprechen durchaus den gewünschten Anforderungen. Genauer durchgeführte Messungen stellen keine Verbesserung mehr dar, da die vorhandenen Hysterese-Effekte die Reproduzierbarkeit nur in bestimmten Grenzen zulassen.

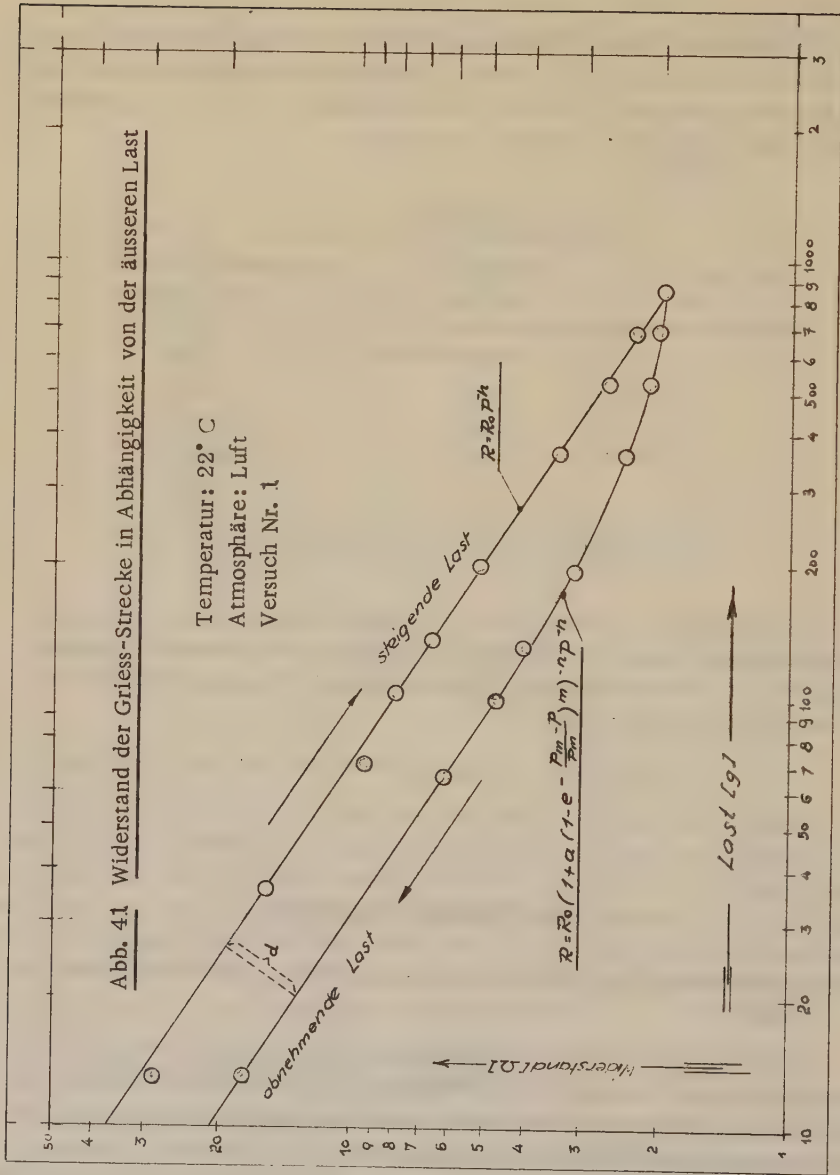
Besprechung der Ergebnisse

1.) Diskussion der für die Widerstands/Last-Beziehung charakteristischen Kurvenform

Greifen wir aus der Schar der experimentell gewonnenen Kurven, die die Widerstands/Last-Abhängigkeit wiedergeben, eine einzelne heraus (Abb. 41, s. S. 42), so zeigt sich ein deutlicher Unterschied im Kurvenverlauf bei steigender und fallender Last. In Anlehnung an GOUCHER (Lit. 2) und HOLM (Lit. 6) wollen wir beide Kurvenäste zusammen als Hysterese-Schleife bezeichnen. Im Gegensatz zu den Schleifen, die GOUCHER (Lit. 2) bei sehr kleinen Lasten aufgenommen hat, erhalten wir nicht die Form schmaler Lanzetten, sondern einen linearen Verlauf bei steigender und einen gekrümmten Verlauf

Abb. 41 Widerstand der Griess-Strecke in Abhängigkeit von der äusseren Last

Temperatur: 22° C
Atmosphäre: Luft
Versuch Nr. 1



bei fallender Last. GOUCHER approximiert die erhaltene Hysteresse-Schleife durch eine Gerade im doppeltlogarithmischen System und erhält die Beziehung

$$(1a) \quad R = R_0 \cdot P^{-n}.$$

Die von uns erhaltenen Schleifen erlauben nur bei steigender Last eine lineare Darstellung der Messwerte im doppeltlogarithmischen System entsprechend obiger Gleichung. Der mit abnehmender Last erhaltene Ast der Schleife gestattet in der vorliegenden Form in diesem Koordinatensystem keine exakte mathematische Formulierung. Erst der Versuch, die Erscheinung der Hysteresse durch zusätzlich auftretende Kräfte bei abnehmender Last zu erklären, führt zur mathematischen Formulierung des Kurvenzugs. Unter der Annahme, dass für den Einzelkontakt nach GOUCHER die Beziehung

$$(1b) \quad R_e = \rho_0 \cdot P_e^{-n}$$

gilt (R_e = Widerstand des Einzelkontakts, P_e = Kontaktdruck, ρ_0 und n Konstanten), und dass die gleiche Gesetzmässigkeit bei einer Griesstrecke auftritt, kann der Verlauf der Kurve bei abnehmender Last durch eine „zusätzliche Kontaktlast“, die sich von äusserer Last zu äusserer Last ändert, erklärt werden. Die Körner in der Griesstrecke können sich nämlich nicht in der Masse entspannen, wie es der äusseren Last entsprechen würde, so dass die tatsächlich wirksame Last grösser ist als die aufgelegte äussere. Wesentlich für die Kurvenform bei abnehmender Last ist, dass die zusätzlich auftretende Last P_z eine Funktion der äusseren Last P darstellt, die sich nicht proportional mit P ändert. Aus der Kurvenform lässt sich jedoch keine Aussage über die Gesetzmässigkeit der Lastfortpflanzung entlang der Griesstrecke machen, da diese, so lange sie für jede äussere Last die gleiche ist, im doppeltlogarithmischen System einen linearen Verlauf ergibt und lediglich den Absolutwert der Konstanten R_0 bestimmt. Die Krümmung des bei fallender Last gewonnenen Astes weist demgegenüber darauf hin, dass sich die Gesetzmässigkeit der Lastfortpflanzung mit der äusseren Last ändert.

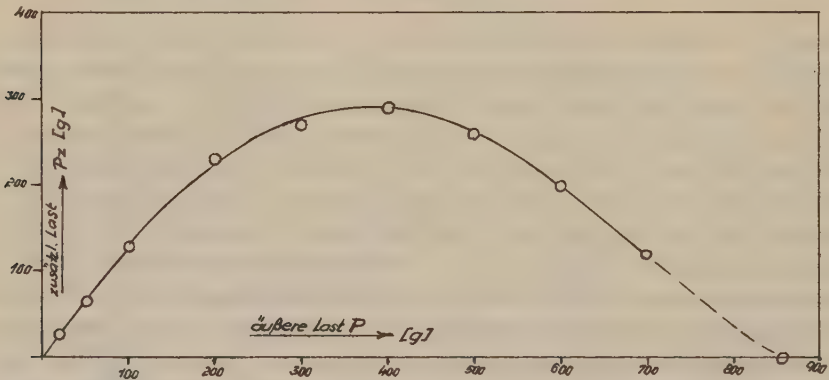
Lässt man nun auf die Griesstrecke eine bestimmte Last P einwirken, so richten sich ihr Reibungskräfte zwischen den Körnern untereinander sowie zwischen Körnern und Gefässwänden entgegen. Verringert man aber die äussere Last P um ΔP stetig, so behalten die einzelnen Kontakte anscheinend einen grösseren Kontaktdruck bei, als es der aufgelegten Last entspricht. Diese Vorstellung von der Lastverteilung in der Griesstrecke kann nun erhärtet werden, indem für einen Punkt P des absteigenden Astes die zur Errechnung des gleichen Widerstandes im aufsteigenden Ast notwendige Last P' graphisch aus der

Hysteresse-Schleife entnommen wird. Die Differenz P_Z aus P und P' wurde auf diese Weise für mehrere Punkte des absteigenden Astes gewonnen; gegen P aufgetragen, liefert sie die bei abnehmender Last zusätzlich wirksamen Kontaktlasten für den von uns untersuchten Lastbereich von $13 < P < P_m$ (P_m = maximal auftretende Last). Die nachfolgende Tabelle gibt die Wertepaare (P_Z ; P) an, die zu Abb. 42 führen.

Tabelle 4

P in g	20	50	100	200	300	400	500	600	700	800	855
P_Z in g	26.5	65	130	230	270	290	262	200	120	-	0

Abb. 42 Die zusätzlich auftretende Last gegen die äussere Last aufgetragen



Die auf diese Weise erhaltene Kurve erstreckt sich von $P = 0$; $P_Z = 0$ über ein Maximum bis $P = P_m$; $P_Z = 0$. Dass diese Kurve in den Nullpunkt mündet, geht daraus hervor, dass sich die Hysteresse-Schleife bei völligem Abheben der äusseren Last schliesst, da bei erneutem Auflegen einer Last im wesentlichen der Zyklus in gleicher Weise durchlaufen wird. Abweichungen sind im Bereich $10 < P < 50$ g jedoch möglich, da hier die Last nicht mehr stetig sondern stufenweise geändert wird, was aber keine grossen Unterschiede hervorruft.

Der geradlinige Verlauf der Kurve in der Nähe des Nullpunkts lässt auf eine proportional mit P wirkende Kraft schliessen, während das Maximum auf einen dieser Kraft exponentiell entgegenwirkenden Einfluss deutet.

Der Ansatz

$$(2) \quad P_Z = a P - a P \cdot e^{-(P_m - P)/P_m} \quad a = \text{Konstante}$$

bringt bereits den grundsätzlichen Verlauf, erlaubt aber noch nicht, die Lage des Maximums richtig wiederzugeben und damit die Punktfolge zu approximieren. Erst die Hinzunahme weiterer Glieder, die sich als Summe von wirksamen Kräften darstellen lassen, erlauben eine genügende Approximation der Punktfolge:

$$(3) \quad P_Z = a \cdot P \sum_{k=0}^{\infty} \binom{m}{k} \cdot e^{-(P_m - P)k/P_m} \cdot (-1)^k$$

Diese Summe von wirksamen Kräften kann auch geschlossen dargestellt werden und liefert die Funktion $P_Z(P)$:

$$(4a) \quad P_Z = a \cdot P \cdot \left(1 - e^{-(P_m - P)/P_m}\right)^m$$

Die Diskussion dieser Gleichung erfordert die 1. und 2. Ableitung von $P_Z(P)$:

$$(5a) \quad \frac{dP_Z}{dP} = \frac{a}{P_m} \cdot \left(1 - e^{-(P_m - P)/P_m}\right)^{m-1} \cdot \left(P_m - e^{-(P_m - P)/P_m} \cdot (P_m + mP)\right)$$

$$(5b) \quad \frac{d^2 P_Z}{dP^2} = \frac{a m}{P_m^2} \left(1 - e^{-(P_m - P)/P_m}\right)^{m-2} \cdot e^{-(P_m - P)/P_m} \left[e^{-(P_m - P)/P_m} (2 P_m + mP) - (2 P_m + P) \right]$$

Für $dP_Z/dP = 0$ erhalten wir zwei Lösungen

$$(6a) \quad P = P_m; \quad P_Z = 0; \quad (6b) \quad \frac{e^{P/P_m}}{e} = \frac{1}{1 + mP/P_m};$$

Gl. 6b stellt also eine transzendente Gleichung dar, deren Lösung vom Exponenten m abhängt. Die Lösung $P = P_m$ zeigt, dass die Kurve im Punkt $(P_m; 0)$ eine horizontale Tangente besitzt, während die Lösung b die Lage des Maximums angibt.

Setzt man nun $d^2P_Z/dP^2 = 0$, so bekommt man ebenfalls zwei Lösungen:

$$(7a) \quad P = P_m; \quad P_Z = 0 \quad \text{und} \quad (7b) \quad \frac{e^{P/P_m}}{e} = \frac{2 + P/P_m}{2 + mP/P_m};$$

es ergibt sich wieder eine transzendente Gleichung, deren Lösung die Lage des auftretenden Wendepunktes bezeichnet. Die Lösung a zeigt einen Wendepunkt im Punkt $P = P_m$ mit horizontaler Tangente an.

Der für unsere Betrachtungen interessante Bereich für P liegt zwischen 0 und P_m .

Für das in Abb. 42 gebrachte Beispiel erhalten wir folgende Wertetabelle bei Verwendung der Gleichung

$$(4b) \quad P_Z = 2.76 \cdot P \cdot \left(1 - e^{-(855 - P)/855}\right)^{1.5};$$

Tabelle 5

P in g	20	50	100	200	300	400	500	600	700	800	855
P _Z in g	27	65.5	124	216	273	290	270	215	127	33	0

Ein Maximum erhält man an der Stelle $(400; 290) = (P; P_Z)$ und Wendepunkte für $(P; P_Z) = (734; 100)$ und $(P; P_Z) = (855; 0)$. Die Tangente im Nullpunkt hat die Steigung: $\operatorname{tg} \alpha = 1.39$ mit $\alpha = 54^\circ 20'$. In Abb. 43 wird nun der auf Grund der Gleichung 4b berechnete Kurvenverlauf der experimentellen Punktfolge gegenübergestellt. Wie Abb. 43 (s. S. 47) zeigt, gibt Gl. 4b den experimentellen Tatbestand gut wieder.

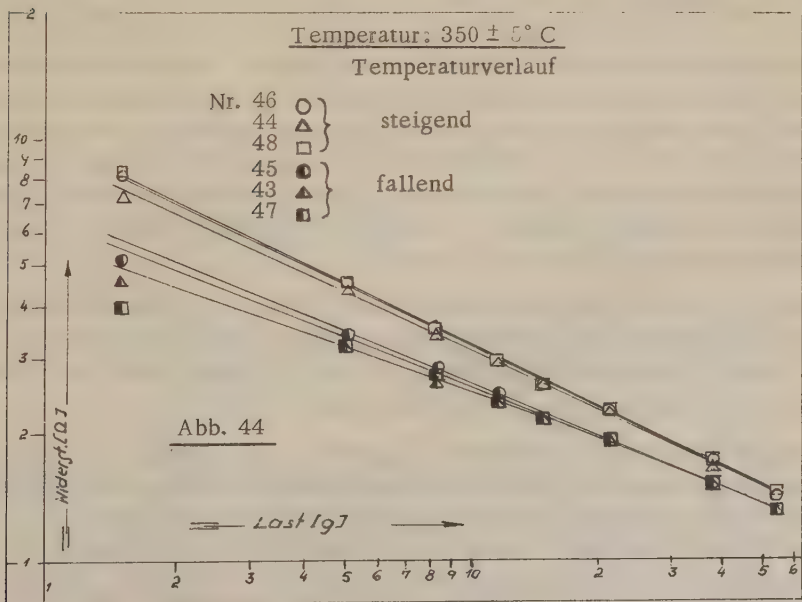
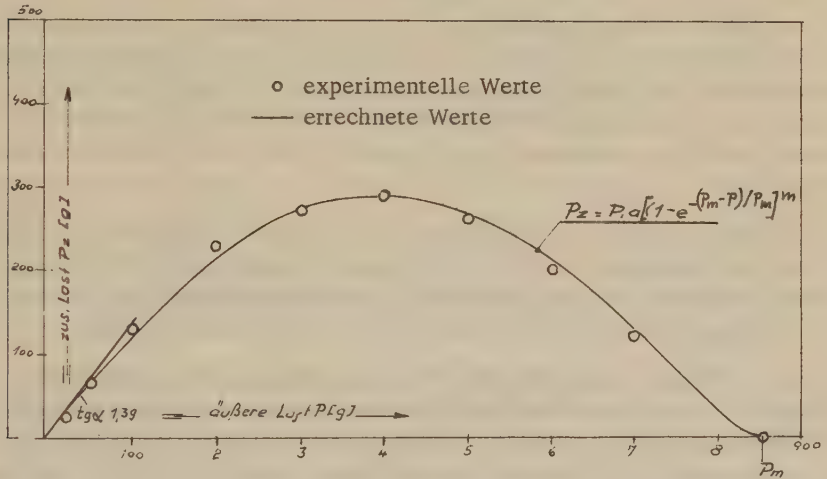
Weiterhin erlaubt nun Gl. 4a, die Widerstands/Last-Abhängigkeit bei fallender Last zu beschreiben, da $P_Z(P)$ aus der Beziehung

$$(8a) \quad R = R_0 (P' + P_Z)^{-n}$$

gewonnen wurde. So kann der bei abnehmender Last erhaltene Teil der Hystereseschleife durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$(8b) \quad R = R_0 \cdot P^{-n} \left[1 + a \left(1 - e^{-(P_m - P)/P_m} \right)^m \right]^{-n}.$$

Abb. 43 Zusätzlich auftretende Last in Abhängigkeit von der äusseren Last



2.) Einführung des Abstandes der beiden Äste der Hysterese-Schleife als Parameter

Trägt man die bei steigender Last gewonnenen Äste der Hysterese-Schleifen aus den Abb. 29 bis 31 in einem Diagramm auf (Abb. 44, s. S. 47), so finden wir trotz gleicher Versuchsbedingungen zwei Geradenbündel, von denen sich das eine aus Messungen beim Aufheizen, das andere aus Messungen beim Abkühlen zusammensetzt. Die einzelnen Geraden eines Bündels unterscheiden sich voneinander durch verschiedene Steigung. Daraus ist zu schliessen, dass die Auswertung durch eine zusätzliche Grösse bestimmt wird, die messtechnisch nicht erfassbar ist.

Auf Grund der auf S. 43 angegebenen Gl. 1a für den aufsteigenden Ast können wir nun den Exponenten n , der ja die Steigung in doppeltlogarithmischer Darstellung bezeichnet, und die Konstante R_0 berechnen. Nachfolgende Tabelle 6 gibt den Exponenten n und die Konstante R_0 für alle Messungen wieder.

Um aufzuklären, inwieweit eine Beziehung zwischen dem so erhaltenen Exponenten n , der ja ein Mass für die Widerstandsänderung bei entsprechender Laständerung darstellt, und der Konstanten R_0 besteht, haben wir die Exponenten n der in Abb. 29 bis 39 dargestellten Messergebnisse in Abb. 45 (s. S. 49) gegen deren Konstanten R_0 aufgetragen. Zeichnet man den bei Zimmertemperatur in Luft erhaltenen Wert für n und R_0 in Abb. 35 ein, so kommt man bei entsprechender Masstabsänderung zum Diagramm der Abb. 46 (s. S. 49). Die dick ausgezogene Linie der Kurve stellt die Lage der in Abb. 45 enthaltenen Punkte dar, während der noch hinzugefügte Punkt am Ende des zu erwartenden Kurvenverlaufs eine Messung an Luft bei Zimmertemperatur wiedergibt. Abb. 46 lässt zusammen mit Abb. 59 den Schluss zu, dass mit steigendem R_0 der Exponent n einem Grenzwert zustrebt. Ganz allgemein erinnert der Kurvenverlauf an eine Adsorptions-Isotherme, und es ist zu erwarten, dass eine Darstellung in hyperbolischen Koordinaten eine Gerade liefert.

Abb. 47 (s. S. 50) zeigt nun die Werte der Abb. 45 in hyperbolischen Koordinaten. In diesem Diagramm bezeichnen Punkte gleicher Symbole die Lage der n - und R_0 -Werte aus solchen Versuchen, die mit Ausnahme des Temperaturganges unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurden.

Man kann die Tatsache, dass die Messpunkte in Abb. 47 nicht zusammenfallen, obwohl sie unter gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen wurden, nur auf eine experimentell schwer zugängliche Grösse zurückführen. Es ist zu erwarten, dass diese Grösse, die wir mit „d“ bezeichnen wollen, sowohl im Exponenten n als auch in der Konstanten R_0 enthalten ist. n und R_0 müssten sich also als Funktion von d darstellen lassen:

278	35	0,649	91.5	22.5	1.533	0.0109	4.44	662	steigend	Vac.	"	2
279a	36	0.701	122.4	11.5	1.43	0.00816	8.7	22	-	Luft	"	2
279b	37	0.717	155.1	14.5	1.395	0.00645	6.9	22	-	Luft	"	2
279c	38	0.719	162.4	16.0	1.39	0.00616	6.26	22	-	Luft	"	2
280	39	0.664	95.5	24	1.505	0.0105	4.17	665	fallend	Vac.	10^{-4} - 10^{-5}	2
281	40	0.679	109.9	15.8	1.472	0.0091	6.33	350	fallend	Vac.	"	2
282a	41	0.688	127.0	15.8	1.45	0.00788	6.33	22	fallend	Vac.	"	2
282b	42	0.687	131.4	16.3	1.458	0.00762	6.14	22	fallend	Vac.	"	2
224	43	0.362	12.9	10.7	2.765	0.0775	9.34	346	fallend	Vac.	10^{-4} - 10^{-5}	2
230	44	0.466	26.55	17.8	2.148	0.0377	5.62	355	steigend	Vac.	"	2
233	45	0.416	17.73	14.2	2.408	0.0564	7.05	350	fallend	Vac.	"	2
235	46	0.490	30.3	20.0	2.04	0.033	5	345	steigend	Vac.	"	2
238	47	0.403	16.14	13.4	2.485	0.062	7.5	347	fallend	Vac.	"	2
240	48	0.484	29.6	20.2	2.07	0.0338	4.95	345	steigend	Vac.	"	2
231	49	0.438	22.07	24	2.275	0.0453	4.17	665	steigend	Vac.	"	2
236	50	0.408	18.6	20	2.44	0.0538	5.0	662	steigend	Vac.	"	2
237	51	0.405	17.83	18.7	2.47	0.0561	5.35	665	fallend	Vac.	"	2
241	52	0.398	18.5	18.8	2.515	0.0541	5.33	662	steigend	Vac.	"	2
252	53	0.498	28.15	27.5	2.01	0.0356	3.64	652	steigend	CO/CO ₂	100	2
256	54	0.399	15.53	15.3	2.51	0.0644	6.54	652	steigend	CO/CO ₂	128	2
258	55	0.394	14.80	14.8	2.538	0.0676	6.76	652	steigend	CO/CO ₂	624	2
221	56	0.658	163.8	29.8	1.52	0.00612	3.36	22	-	Luft	-	2
225	57	0.434	23.2	12.4	2.31	0.0432	8.075	22	fallend	Vac.	$2.5 \cdot 10^{-5}$	2
229	58	0.379	15.14	8.3	2.644	0.0661	12.0	22	fallend	Vac.	10^{-4} - 10^{-5}	2
234	59	0.355	12.59	9.0	2.82	0.0794	11.11	22	fallend	Vac.	"	2
239	60	0.374	13.78	8.7	2.678	0.0727	11.5	22	fallend	Vac.	"	2
245	61	0.400	18.31	9.5	2.505	0.0547	10.52	22	fallend	Ar	95	2
249	62	0.350	11.62	8.5	2.865	0.086	11.77	22	fallend	Ar	116	2
263	63	0.395	15.91	10	2.64	0.0629	10	22	fallend	Vac.	10^{-4} - 10^{-5}	2
264	64	0.471	28.3	18	2.115	0.0354	5.56	22	fallend	O ₂	3.3	2
265	65	0.404	17.7	8.3	2.475	0.0564	12.05	22	fallend	Vac.	10^{-4} - 10^{-5}	2
266	66	0.494	31.8	13	2.03	0.0323	7.7	22	fallend	H ₂ O	"	2

Tabelle 6 Die für d angegebenen Werte stellen den geometrischen Abstand in m

Protokoll Seite	Messung Nr.	Exponent n	Konst. R_0	Parameter d	$1/n$	$1/R_0$	$100/d$	Temp. • C	Temp.- verlauf	Atmo- sphäre	Druck P mm Hg	Messzelle Nr.
137	1	0.667	180	20.3	1.5	0.00556	4.925	22		Luft	10^{-4}	1
139	2	0.632	89.5	23.0	1.58	0.0112	4.35	350	steigend	Vac.	$1.5 \cdot 10^{-4}$	1
139	3	0.487	33.0	24.0	2.06	0.0303	4.17	668	steigend	Vac.	$2.6 \cdot 10^{-5}$	1
141	4	0.349	14.3	12.2	2.86	0.070	8.2	665	fallend	Vac.	$2.6 \cdot 10^{-5}$	1
142	5	0.398	19.7	11.9	2.5	0.0509	8.4	353	fallend	Vac.	$2.6 \cdot 10^{-5}$	1
143	6	0.444	32.0	13.5	2.26	0.0314	7.4	22	fallend	Vac.	$3.1 \cdot 10^{-5}$	1
148	7	0.644	121.6	19	1.55	0.00823	5.26	22	-	Luft		1
149	8	0.644	121.6	19.5	1.55	0.00823	5.13	22	-	Luft		1
150	9	0.648	134.2	19	1.545	0.00746	5.26	22	-	Luft		1
154	10	0.381	18.75	14.2	2.625	0.0534	7.07	668	fallend	N_2	$5 \cdot 10^{-5}$	1
156	11	0.448	30.9	13.8	2.23	0.0324	7.15	22	fallend	N_2	105	1
157	12	0.489	34.5	15	2.024	0.029	6.63	353	steigend	N_2	98.5	1
158	13	0.454	29.02	18.7	2.2	0.0345	5.33	668	steigend	N_2	100	1
160	14	0.395	17.45	13.2	2.54	0.0573	7.64	663	fallend	CO/CO ₂	95.5	1
161	15	0.470	28.3	12.7	2.13	0.0354	7.9	348	fallend	CO/CO ₂	110	1
162	16	0.462	33.0	13.6	2.165	0.0304	7.15	22	fallend	CO/CO ₂	112	1
163	17	0.498	34.7	15.3	2.006	0.0289	6.67	353	steigend	CO/CO ₂	100	1
164	18	0.473	30.6	18.4	2.116	0.0328	5.24	671	steigend	CO/CO ₂	110	1
166	19	0.370	15.93	15.7	2.71	0.0628	6.37	668	fallend	Ar	97	1
167	20	0.467	28.75	16.3	2.14	0.0348	6.125	348	fallend	Ar	100	1
169	21	0.505	36.8	16.5	1.98	0.0272	5.89	346	steigend	Ar	97	1
170	22	0.437	23.9	16.4	2.29	0.0418	6.12	668	steigend	Ar	98	1
172	23	0.408	17.4	11.0	2.45	0.0575	9.14	666	fallend	H ₂	101	1
173	24	0.461	25.85	10.7	2.173	0.0387	9.3	356	fallend	H ₂	100	1
174	25	0.461	32.1	13.4	2.173	0.0312	7.64	22	fallend	H ₂	104	1
176	26	0.373	16.55	13.6	2.68	0.0605	7.35	672	fallend	Vac.	10^{-4}	1
177	27	0.440	24.8	14.5	2.277	0.0404	6.9	345	fallend	Vac.	10^{-4}	1
178	28	0.427	26.7	14.3	2.34	0.0375	7.05	22	fallend	Vac.	$3 \cdot 10^{-5}$	1
270	29	0.746	398.2	25	1.34	0.00251	4	22	-	Luft		2
271	30	0.740	365.5	24.7	1.35	0.00251	4	22	-	Luft		2

Abb. 45

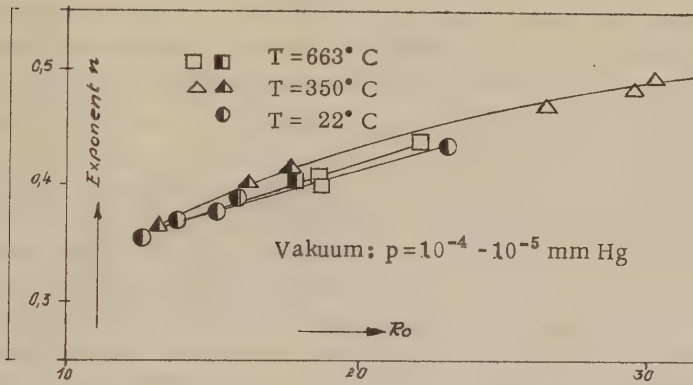


Abb. 46

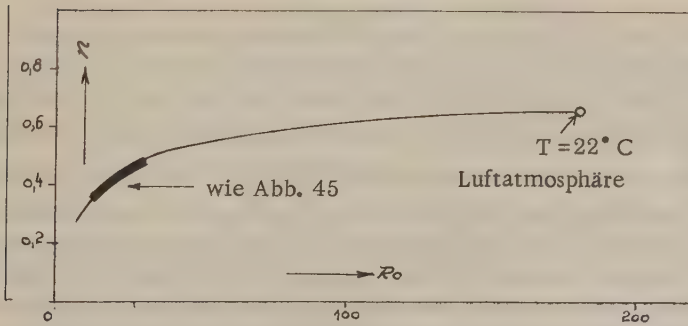
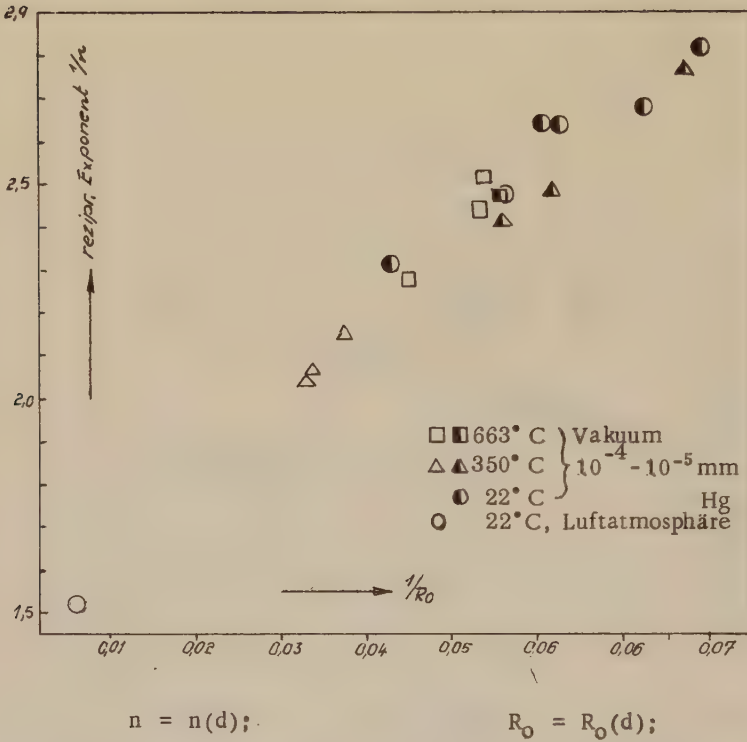


Abb. 47



Dass dieser gesuchte Parameter d mit der Hysterese zusammenhängt und damit ein relatives Mass für die Packung der Griesstrecke sein könnte, liegt nahe, zumal sofort bei der Diskussion der Messergebnisse der trotz gleicher Bedingungen unterschiedliche Abstand zwischen aufsteigendem und absteigendem Ast auffällt.

Wir versuchten nun, den Abstand der beiden Äste in Richtung der Normalen zur weiteren Auswertung heranzuziehen (z.B. Abb. 41). Bei den meisten Widerstands/Last-Schleifen verläuft der absteigende Ast nach anfänglichen Abweichungen parallel zum aufsteigenden Ast, solange keine Störungen z.B. durch Anstossen der Messzelle auftreten. Bei einigen Ergebnissen findet man jedoch noch bis zu 15 g Last einen gekrümmten Verlauf. Generell ist zu sagen, dass die für Lastwerte von etwa 15 und 50 g gültigen Punkte nicht mehr so zuverlässig sind wie die übrigen Messwerte, die sich durch stetiges Verändern des eingebauten Dynmeters ergeben.

Messungen von GOUCHER (Lit. 2) zeigen, dass die mit kleinen Lasten gewonnenen Hysterese-Schleifen (Lanzetten) sich sowohl am Umkehrpunkt bei der Endlast als auch am Umkehrpunkt bei sehr kleinen Lasten schliessen. Wie aus der Diplomarbeit hervorgeht, ist dies auch für die Messungen bei grosser Last richtig. Bricht man nämlich die Aufnahme des bei fallender Last gemessenen Kurvenzugs vor Erreichen der letzten Laststufe ab, ohne das restliche Gewicht abzuheben und belastet die Griesstrecke erneut, so fällt $\log R$ bei wachsendem $\log P$ nur sehr langsam, bis schliesslich der vorher bei steigender Last erhaltene Ast wieder erreicht wird. Die von uns aufgenommenen Hysterese-Schleifen brechen jedoch bei einer Last von 13 bzw. 15 g ab. Die Wiederholung der Messung zeigt eine verhältnismässig gute Reproduzierbarkeit der Hysterese-Schleife (Abb. 14 Nr. 7 und Nr. 8), d.h. sie führt auf den zuerst durchlaufenen Ast zurück. Die Hysterese-Schleife schliesst sich also bei der äusseren Last Null und liefert bei steigender Last wieder dieselben Werte.

Führen wir nun den Abstand der beiden Äste der Hysterese-Schleife als Parameter ein, so ist es wegen des gekrümmten Verlaufs des bei fallender Last gewonnenen Kurvenastes notwendig, die Stelle anzugeben, an der der Abstand zu bestimmen ist. Liegen die beiden Äste in einem bestimmten Bereich parallel zueinander, so kann auch der Abstand d an jeder Stelle dieses Bereichs festgestellt werden. Für einen parallelen Verlauf der beiden Äste auch über den von uns untersuchten Lastbezirk hinaus sprechen die Gl. 8b und die allmähliche Annäherung der bei fallender Last gewonnenen Werte an den Kurvenast für steigende Last bei Wiederholung des Versuchs. Auf Grund des oben beschriebenen Kurvenverlaufs bei vorzeitigem Abbrechen der Reihe und erneuter Lastauflage kann man annehmen, dass der bei steigender Last erhaltene Ast der Hysterese-Schleife auch von der äusseren Last Null ab eine ähnliche Krümmung aufweist, so dass der bei wachsender Last sich ergebende Ast am Umkehrpunkt bei $P = 0$ in etwa die gleiche Form besitzt wie der bei fallender Last erhaltene Ast am Umkehrpunkt im Gebiet der maximal auftretenden Last. Der durch Gl. 8b beschriebene Verlauf des bei fallender Last gewonnenen Astes ist nach S. 43 ff. auf die Kurve P_Z/P in Abb. 42 zurückzuführen. Vor allem deren Geradlinigkeit in der Nähe des Ursprungs begründet die Annahme von der Parallelität der beiden Äste im Bereich sehr kleiner Lasten.

Wir versuchen nun, durch Vergleich der beiden Beziehungen (1a) und (8b) den Begriff des Abstandes d genauer zu formulieren:

$$(1a) \quad R = R_0 \cdot P^{-n}$$

$$(8b) \quad R = R_0 \cdot P^{-n} \left[1 + a \left(1 - e^{-(P_m - P)/P_m} \right)^m \right]^{-n}$$

$$(9) \quad \left[1 + a \cdot \left(1 - e^{-(P_m - P)/P_m} \right)^m \right]^{-n} = f(P) .$$

Die beiden Gleichungen unterscheiden sich um eine Funktion $f(P)$, deren Verlauf wir an einem Beispiel durch eine Wertetabelle beschreiben wollen:

Tabelle 7

P	0	20	200	400	600	800	855
$R_0 f(P)$	100.8	101.2	110.3	125	146.8	175.0	180

Man sieht sofort, dass die Funktion $f(P)$ für $P \rightarrow 0$ einen konstanten Wert annimmt. Für $R_0 \cdot f(P)$ an der Stelle $P = 0$ gilt also:

$$(10) \quad R_0 \cdot f(P) = R_0 \left[1 + a \left(1 - e^{-1} \right)^m \right]^{-n} \quad \text{oder}$$

$$R_0 \cdot f(P) = R_0 \left(1 + \operatorname{tg} \alpha' \right)^{-n} ,$$

da $\operatorname{tg} \alpha' = a \left(1 - e^{-1} \right)^m$ die Steigung der Tangente an die Kurve P_Z/P (Abb. 42) im Nullpunkt darstellt.

Bestimmen wir nun den Abstand d im Gebiet: $P \ll P_m$, so folgt:

$$(11) \quad d = \left[\log R_0 - \log \left[R_0 \left\{ 1 + a \left(1 - e^{(P_m - 1) P_m} \right)^m \right\}^{-n} \right] \right] \cdot \cos \alpha$$

Da $(P_m - P)/P_m$ für $P \ll P_m$ in erster Näherung $= 1$, gilt wegen Gl. 10:

$$(12) \quad d = \left[\log R_0 - \log \left\{ R_0 \left(1 + \operatorname{tg} \alpha' \right)^{-n} \right\} \right] \cos \alpha \quad \text{oder}$$

$$(12') \quad d = \sin \alpha \cdot \log (1 + \operatorname{tg} \alpha') ,$$

da $\operatorname{tg} \alpha = n$ ist. Wie leicht nachgeprüft werden kann, stimmt der für das Gebiet $P \ll P_m$ auf diese Weise berechnete Abstand d auch noch an der Stelle $P = 20$. Daraus geht hervor, dass die gemessenen Widerstands/Last-Kurven noch innerhalb

des von uns untersuchten Lastbereichs den maximalen Abstand erreichen. Die so gewonnene Grösse d führen wir nun als Parameter in die weitere Diskussion der Messergebnisse ein.

3.) Berücksichtigung des Abstandes d bei der Besprechung der Messergebnisse

a) Neue Darstellungsmöglichkeiten der in Abb. 44 gezeigten Ergebnisse

Für die in Abb. 29 bis 31 aufgezeichneten Widerstands/Last-Diagramme soll nun bewiesen werden, dass die Exponenten n und die „Konstanten“ R_0 sich als Funktion von d darstellen lassen. Tragen wir zuerst n gegen d auf, so ist, wie Abb. 48a (s. S. 54) zeigt, eine leichte Krümmung festzustellen, während das Diagramm R_0 gegen d (Abb. 48b, s. S. 54) einen ziemlich geradlinigen Verlauf aufweist. Die Aufzeichnung von n gegen R_0 in hyperbolischen Koordinaten (Abb. 47) muss, wenn d der gesuchte Laufparameter ist, auch hier zu der in Abb. 48c (s. S. 54) wiedergegebenen Darstellung von $1/n$ gegen $1/d$ führen. Ebenso können wir $1/R_0$ gegen $1/d$ auftragen (Abb. 48d (s. S. 54). Abb. 48e und 48f (s. S. 54) zeigen schliesslich noch einmal zum Vergleich n gegen R_0 und $1/n$ gegen $1/R_0$ an den gleichen Messwerten. Für die einzelnen Darstellungen können wir also näherungsweise folgende mathematische Formulierung angeben:

$$(13) \quad \frac{1}{n} = \frac{\alpha}{d} + \beta$$

$$(14) \quad \frac{1}{R_0} = \frac{\gamma}{d} + \delta$$

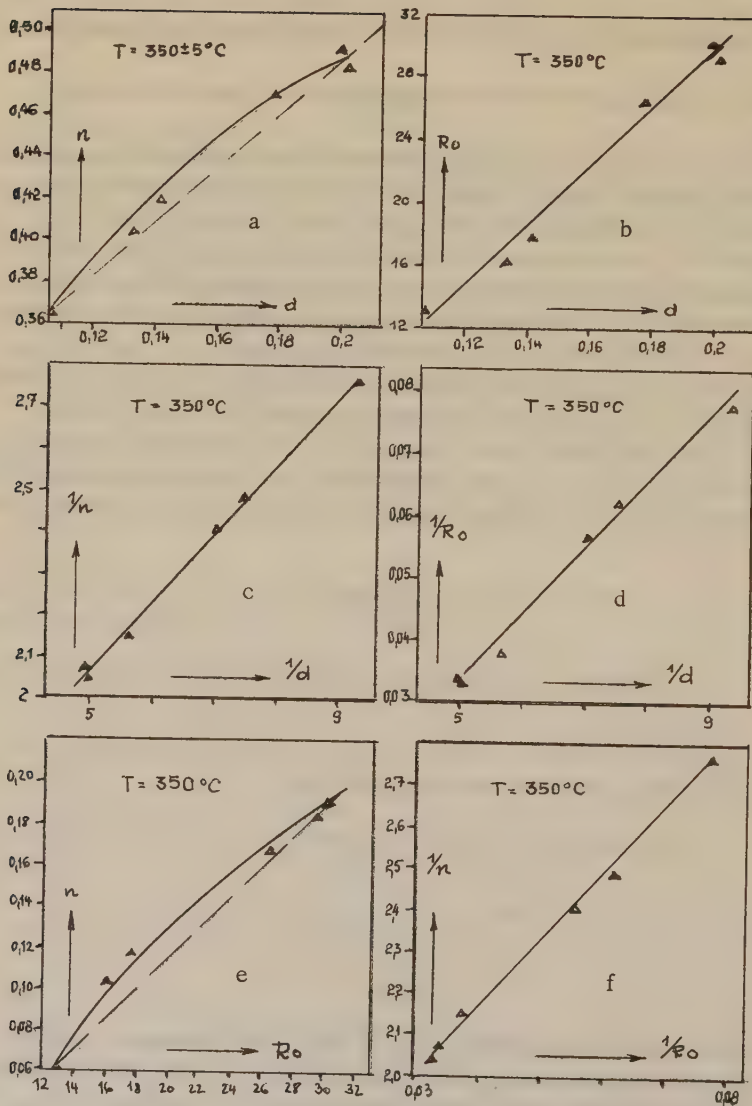
Daraus folgt für die Darstellung von $1/n$ gegen $1/R_0$:

$$(15a) \quad \frac{1}{n} = \frac{\gamma}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{R_0} - \frac{\gamma \cdot \delta}{\varepsilon} + \delta$$

$$(15b) \quad \frac{1}{n} = A \cdot \frac{1}{R_0} + B$$

Dabei besteht noch die Möglichkeit, dass in Gl. 14 die Konstante δ gleich Null zu setzen ist und dadurch R_0 einfach proportional d wird. Eine Entscheidung kann jedoch auf Grund der vorliegenden Messungen nicht getroffen werden.

Abb. 48



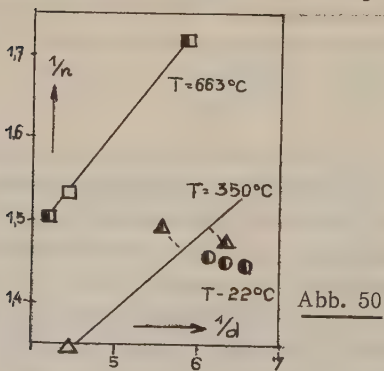
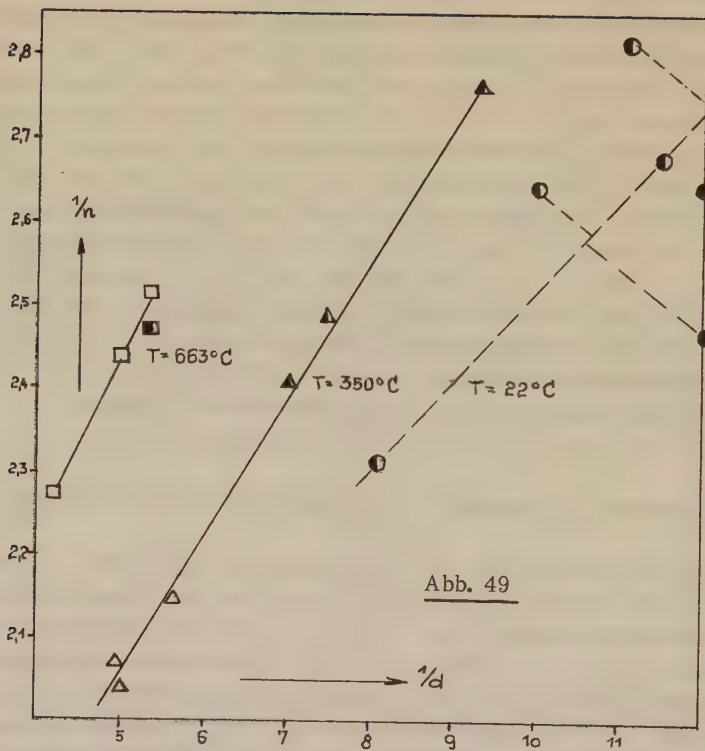
b) Der Einfluss der Temperatur auf den Exponenten n und auf die Grösse R_0

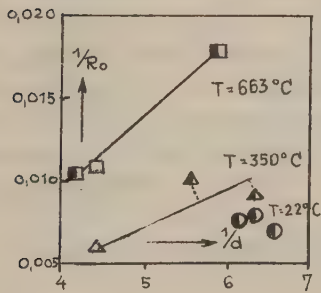
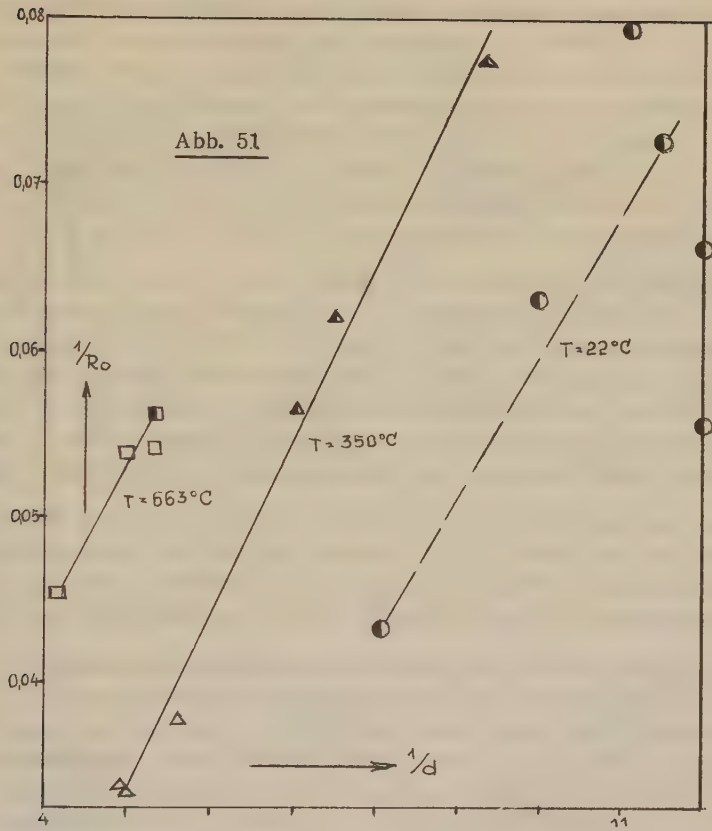
Die Berechtigung zur Einführung des Parameters d wird besonders deutlich, wenn wir die bei etwa 650°C und 22°C erhaltenen Ergebnisse mit einbeziehen, wie aus Abb. 49 (s. S. 56) hervorgeht. Es tritt eine klare Aufteilung nach Temperaturen ein, so dass wir mit Recht von Isothermen sprechen können. Die gleichen Verhältnisse zeigt Abb. 50 (s. S. 56) für die Griesstrecke mit kugeligen Körnern. In beiden Fällen wurden die Messungen mit der Messzelle 2 vorgenommen. Eigenartig ist dabei die starke Streuung der Ergebnisse bei Zimmertemperatur (22°C). Eine Erklärung dafür konnte nicht gefunden werden. Allgemein ist noch zu sagen, dass die n -Werte für den Kohlegriess mit kugelförmiger Form wesentlich höher liegen, wie auch Abb. 59 (s. S. 61) deutlich zeigt. Ebenso wie bei der Darstellung der Messergebnisse im Diagramm mit den Koordinaten $1/n$ und $1/d$ kann man auch bei der Aufzeichnung von $1/R_0$ gegen $1/d$ für verschiedene Temperaturen verfahren und erhält dabei in Abb. 51 (S. 57) die gleiche Gruppierung der $(1/R_0; 1/d)$ -Wertepaare wie in Abb. 49. Dasselbe gilt auch für Abb. 52 (s. S. 57) mit kugelförmiger Körnung.

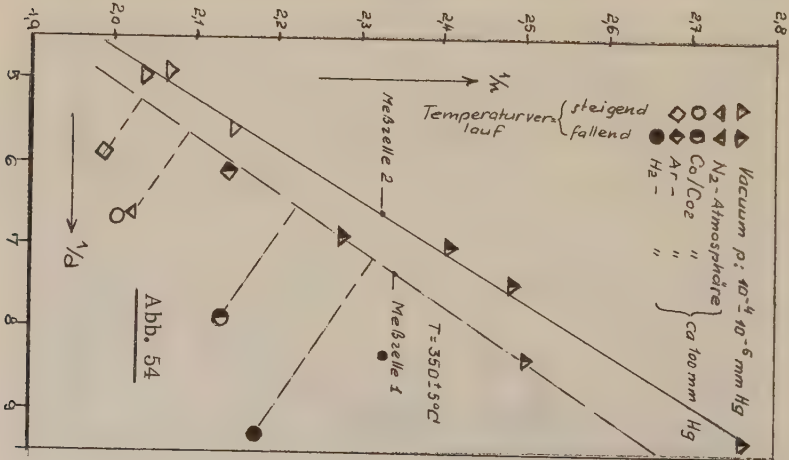
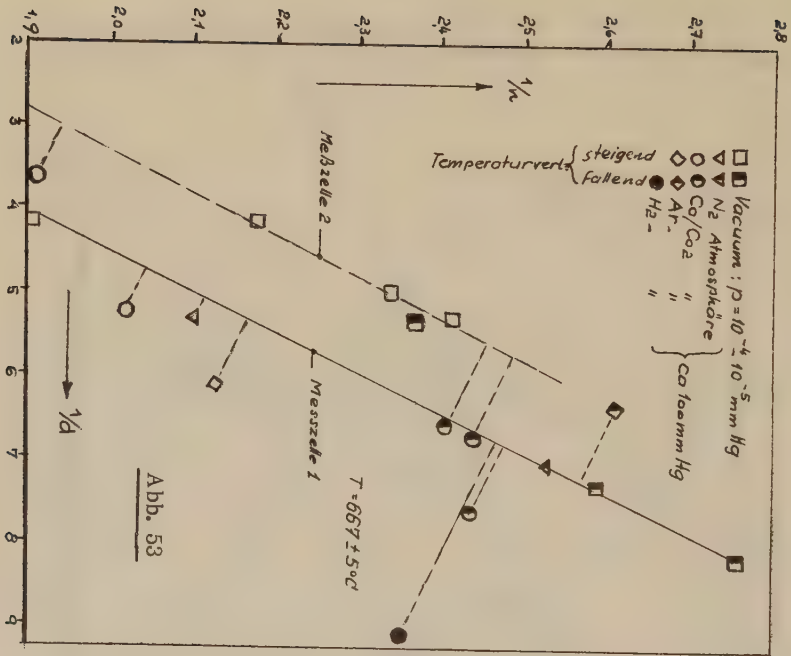
c) Einfluss der Gasatmosphäre auf den Exponenten n und die Grösse R_0

Von weiterem Interesse sind nun die Messungen in verschiedenen Gasatmosphären, die mit der Messzelle 1 durchgeführt wurden. Wir tragen, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, in den Abb. 53 bis 56 die Isothermen aus Untersuchungen mit den Messzellen 1 und 2 auf. Ferner werden Messungen in einer Ar -, N_2 -, CO/CO_2 - und H_2 -Atmosphäre mit aufgeführt. Dabei stellen die Symbole $\circ$ und $\bullet$ die Ergebnisse in CO/CO_2 -Atmosphäre dar, während ∇ und $\blacktriangledown$ Stickstoff- und $\diamond$ und $\blacklozenge$ Argonatmosphäre bedeuten. Der Wasserstoff wird schliesslich durch $\bullet$ dargestellt. Der Temperaturverlauf wird wie schon früher bei steigender Tendenz mit halb gefüllten Zeichen und bei fallender Tendenz mit leeren Zeichen angedeutet.

Wir haben nun in Abb. 53 (s. S. 58) den reziproken Exponenten $1/n$ gegen den reziproken Abstand der beiden Äste der Hysterese-Schleife für Messungen bei $667 \pm 5^\circ\text{C}$ aufgetragen. Die mit der Messzelle 1 gewonnenen Werte liegen etwas parallel verschoben zu den in Messzelle 2 erhaltenen. Weiter wurden alle aus Messungen in verschiedener Gasatmosphäre stammenden Werte für n und d in Abb. 53 aufgeführt. Die gleiche Darstellungsweise wurde in Abb. 54 (s. S. 58) für die Temperatur von $350 \pm 5^\circ\text{C}$ gewählt. Wie Abb. 53 zeigt, ergeben sich aus den in CO/CO_2 - und H_2 -Atmosphäre durchgeführten Messungen bei gleichem Abstand d grosse Exponenten n gegenüber den Messungen im Vakuum.







In Abb. 53 und 55 (s. S. 60) wurden die Versuche in CO/CO_2 -Atmosphäre mit den Messzellen 1 und 2 durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit zu studieren. Der Einfluss eines wesentlich höheren Gasdrucks macht sich dabei nicht bemerkbar. Es ist anzunehmen, dass bereits sehr geringe Mengen des CO/CO_2 -Gases genügen, um eine Erhöhung des Exponenten n zu bewirken. Stickstoff bringt keine wesentliche Änderung von n , während Argon einmal eine Erniedrigung und einmal eine Erhöhung des Exponenten n gegenüber den Messungen im Vakuum bei gleicher Temperatur zeigt. Ebenso wie sich $1/n$ gegen $1/d$ aufzeichnen lässt, kann man auch $1/R_0$ gegen $1/d$ auftragen, wie dies Abb. 55 u. 56 (s. S. 60) für 350°C und 667°C zeigen. Die Grösse R_0 weist dabei als Funktion von d das gleiche Verhalten auf wie der Exponent n als Funktion von d .

Trägt man die bei 22°C (in Messzelle 2) erhaltenen Ergebnisse gegen $1/d$ auf, so finden wir, wie aus Abb. 57a (s. S. 61) für $1/n$ und Abb. 57b (s. S. 61) für $1/R_0$ ersichtlich ist, keine Punktfolge, die sich durch einen Kurvenzug wiedergeben lässt, sondern eine verhältnismässig starke Streuung. Die n - und R_0 -Werte der in Abb. 38 und 39 dargestellten Messergebnisse aus Versuchen mit H_2O und O_2 wurden ebenfalls eingetragen und die im Vakuum und nach einer Gaszugabe durchgeführten Messungen durch strichpunktierte Linien verbunden.

Die in der Messzelle 1 mit verschiedenen Gasen bei 22°C gewonnenen Ergebnisse zeigen Abb. 58a und Abb. 58b (s. S. 61). Hier kann die Lage der Punkte lediglich für einen verhältnismässig kleinen Bereich von d wiedergegeben werden, da eine Vorbestimmung der Grösse d nur sehr bedingt möglich ist.

Um den Unterschied zwischen den Messungen bei 22°C im Vakuum und an Luft hervorzuheben, wählten wir die Darstellung der Resultate im n - R_0 -Diagramm (Abb. 59, s. S. 61). Diese Abbildung zeigt, dass die Widerstandswerte sehr stark ansteigen, sobald man die Versuche nicht mehr im Vakuum sondern in Luft vornimmt. Demgegenüber wächst n zwar ebenfalls, jedoch nicht im gleichen Mass, so dass sich zwischen n und R_0 eine Beziehung ergibt, die in etwa der Adsorptions-Isotherme gleicht. Ausserdem stellt sich heraus, dass die mit Kugeligriess durchgeführten Messungen noch nicht in dem Bereich starker Krümmung liegen und nur kleine Unterschiede zwischen in Vakuum und Luft erhaltenen n -Werten aufweisen, während sich die mit Anthrazit (Probe 1) in Luft gewonnenen Punkte von denen im Vakuum hinsichtlich der Grösse von n und R_0 stark abheben.

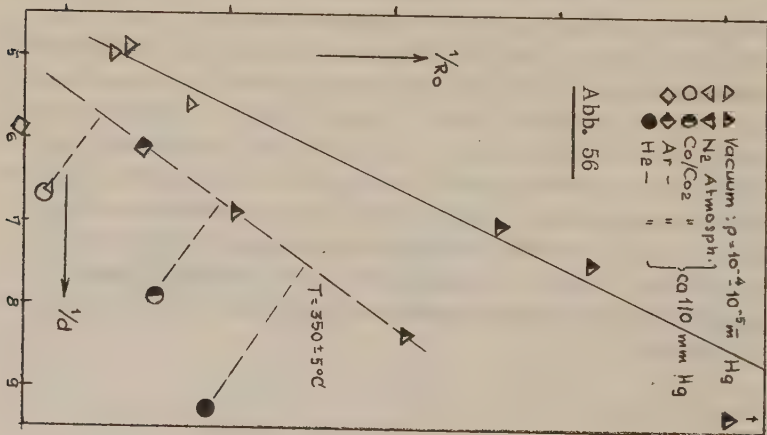
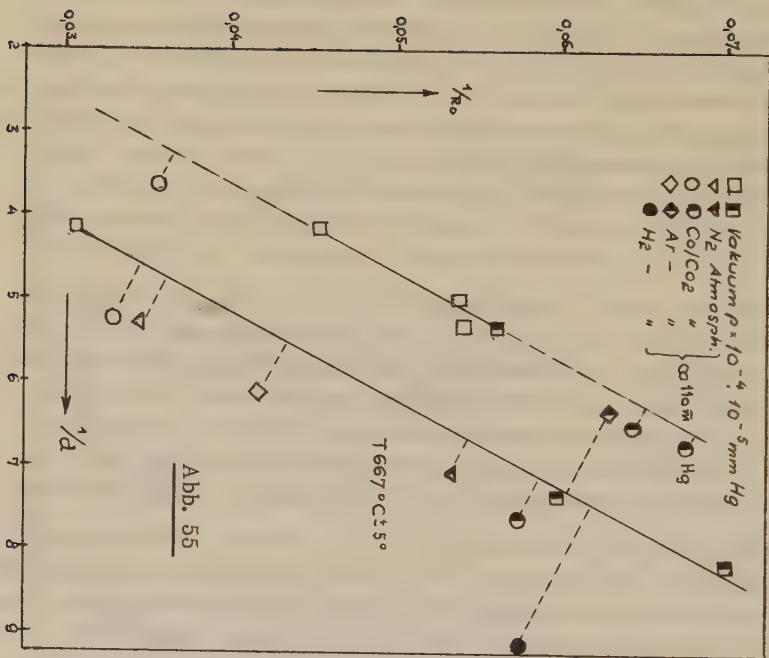


Abb. 57 a

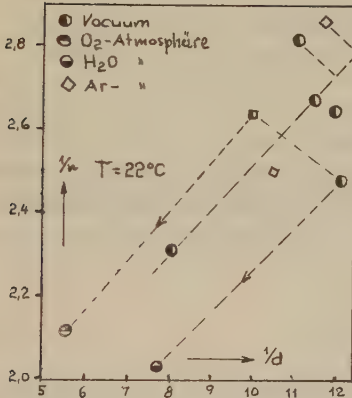


Abb. 57 b

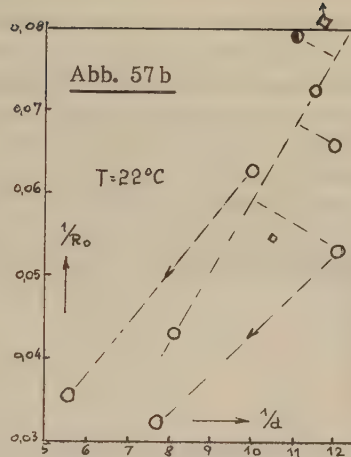
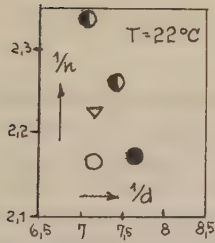


Abb. 58 a



Symbole für
Abb. 58a u. 58b:

- Vacuum
- ▽ N_2 Atmosphäre
- CO/CO_2 - "
- H_2 - "

Abb. 58 b

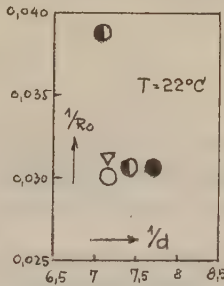
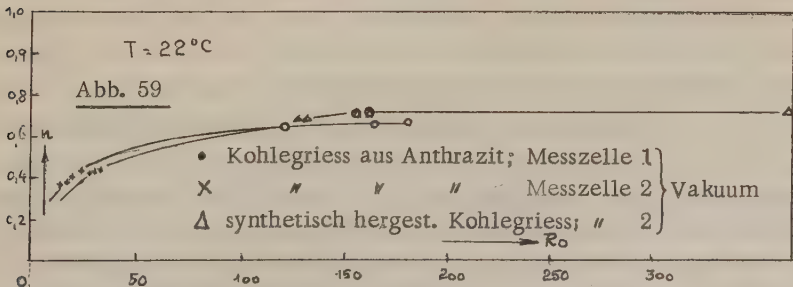


Abb. 59



(Symbol in einem Kreis = Messung in Luftatmosphäre)

4.) Diskussion über den Einfluss der Gasphase auf den Kontaktwiderstand

Bei dem Versuch, eine Erklärung für das Verhalten des Exponenten n in Abhängigkeit von der Gasphase zu finden, ist es notwendig, auf die Bedeutung von n für die elektrischen Eigenschaften des Kohlegriesses näher einzugehen. Wie aus der Darstellung der Ergebnisse im doppeltlogarithmischen System bekannt ist, stellt n die Steigung des bei wachsendem P erhaltenen Kurvenzugs dar. Da die Ergebnisse sich in diesem Koordinatensystem als Gerade darstellen lassen, folgt für den untersuchten Lastbereich ($13 > P > 855$) die Gleichung:

$$(1a) \quad R = R_0 \cdot P^{-n} .$$

Diese Gleichung können wir aber als eine Lösung folgender Differentialgleichung auffassen:

$$(16) \quad \frac{dR}{R} = -n \cdot \frac{dP}{P} .$$

Betrachten wir eine bestimmte Laständerung ΔP , so gilt:

$$(16a) \quad \frac{\Delta R}{R} = -n \cdot \frac{\Delta P}{P} .$$

Diese Gleichung besagt, dass n ein Mass für die relative Widerstandsänderung bei gegebener relativer Laständerung darstellt. Sie gilt jedoch nur qualitativ für den Einzelkontakt, während sie das Verhalten der Griesstrecke quantitativ beschreibt.

Für die Berechnung von Mikrophoneigenschaften ist die Gl. 16a, auf den Einzelkontakt bezogen, von grundlegender Bedeutung. Da sich aber die für den Einzelkontakt geltende Beziehung nur um einen Faktor von Gl. 16a unterscheidet, können wir den Einfluss der Gasphase auf die Änderung des Exponenten n auch an dem für Multikontakte erhaltenen Wert diskutieren.

Wie wir bereits gezeigt haben, ist aber n unter gleichen Versuchsbedingungen noch eine Funktion der experimentell schwer zugänglichen Packung, d.h. der gerade vorliegenden Anzahl der Körner pro Volumeinheit in der Kohlegriessstrecke. Bei der Beurteilung der Ergebnisse ist es daher angebracht, sich immer auf ein bestimmtes d festzulegen, da d ebenfalls von der Packung abhängt. Auf Grund der vorliegenden Auswertung kann wohl festgestellt werden, dass der Exponent n eine Funktion von d als Folge der vorliegenden Packung ist

und ausserdem von der Temperatur T und einer den Einfluss der Gasphase berücksichtigenden Grösse G abhängt:

$$n = n(d; T; G).$$

Das eben Gesagte gilt auch für die Grösse R_0 :

$$R_0 = R_0(d; T; G).$$

HOLM hat nun berechnet, welche Werte der Exponent n auf Grund der HERTZ-schen Theorie im Fall einer plastischen Verformung oder einer elastischen Beanspruchung annehmen kann. Er zeigt, dass unter der Annahme metallischer Berührungsflächen unter Ausschluss einer Fremdschicht für zwei gekreuzte Stäbe der Radius a_0 der Berührungsfläche nach HERTZ durch folgende Näherung als Funktion von der Last wiedergegeben werden kann:

$$(18) \quad a_0 = 1.11 \sqrt[3]{\frac{P \cdot r}{E}}.$$

Dabei stellt r den Halbmesser des Stabes, P die äussere Last und E den Elastizitätsmodul dar.

Für den plastischen Fall gibt er an:

$$(19) \quad a_0 = \sqrt{\frac{P}{H \cdot \pi}}.$$

Hier ist P die Last und H die Härte.

Da für den ebenfalls von HOLM angegebenen Kontaktwiderstand R_K ohne Hautwiderstand die Beziehung gilt:

$$(20) \quad R_K = \varrho / 2a_0,$$

wenn ϱ den spezifischen Widerstand und R_K den Kontaktwiderstand bezeichnen, so folgt für den elastischen Fall aus (18) und (20)

$$(21) \quad R_K = \frac{\varrho \cdot E^{1/3} \cdot P^{-1/3}}{2.22 \cdot r^{1/3}}. \quad \text{Daraus ergibt sich: } n = 1/3.$$

Für den plastischen Fall folgt aus (19) und (20):

$$(22) \quad R_K = \frac{\pi \cdot P^{-1/2}}{2 \cdot H^{1/2} \cdot \pi^{1/2}}. \quad \text{Es ergibt sich: } n = 1/2.$$

Inwieweit wir uns bei unseren Messungen im plastischen oder elastischen Gebiet befinden, ist aus den von HOLM errechneten Werten von $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{2}$ natürlich nicht abzuleiten, da es sich bei uns um Multikontakte handelt und die Stärke der Beanspruchung entlang der Griesstrecke nicht einheitlich ist, sondern von oben nach unten abnimmt. Die hier aufgeführte Berechnung von HOLM soll nur zeigen, dass abgesehen vom Hautwiderstand auch die Härte bzw. der Elastizitätsmodul der Kontaktkörper die Grösse des Exponenten n bestimmen. Die von uns im Vakuum bei einem Druck von 10^{-4} bis 10^{-5} mm Hg durchgeführten Messungen ergaben für die einzelnen Temperaturstufen die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte für den Exponenten n .

Tabelle 8

	Temp. °C	Griess aus Anthrazit in Zelle		Synthet. Griess
		1	2	
Vakuum	667 ± 5	0.349 - 0.487	0.398 - 0.458	0.583 - 0.664
Vakuum	350 ± 5	0.398 - 0.440	0.362 - 0.490	0.668 - 0.744
Vakuum	22 ± 1	0.427 - 0.444	0.355 - 0.434	0.687 - 0.696
Luft	22 ± 1	0.644 - 0.667	0.658	0.701 - 0.746

Je nach der vorhandenen Gasatmosphäre werden die Exponenten gegenüber denen im Vakuum grösser und erreichen an Luft bei Zimmertemperatur sogar Werte bis zu $n = 0.67$ für Anthrazitgriess. In der Tabelle 9 werden nun zum Vergleich die Exponenten n bei konstantem d ($d = 15$) zusammengestellt ⁺⁾

Tabelle 9

	Temp. °C	Griess aus Anthrazit in Zelle		Synthet. Griess
		1	2	
Vakuum	667 ± 5	0.394	0.361	0.55
Vakuum	350 ± 5	0.446	0.429	0.65
Vakuum	22 ± 1	(0.445 - 0.426)	(0.459)	0.69

Die bei Zimmertemperatur angegebenen Werte für n sind wegen der starken Streuung nicht sehr zuverlässig.

⁺⁾ Werte, die nicht innerhalb der in Tabelle 8 angegebenen Bereiche liegen, wurden durch Extrapolation gewonnen.

Die von uns im Hochvakuum gewonnenen Versuchsergebnisse dürften nur auf einen Engewiderstand zurückzuführen sein, da der Hautwiderstand wegen der gasfreien Oberfläche wegfällt. Die Einflüsse der Gasatmosphäre können wegen der hohen Kontaktlast ebenfalls nur mit Änderungen des Engewiderstandes begründet werden, jedoch nur dann, wenn es möglich ist, die Härte bzw. den Elastizitätsmodul der Kohle durch Gasadsorption zu beeinflussen. So fanden SCHWAB u. KARKALOS (Lit. 20) eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit an Aktivkohle bei der Adsorption von Dämpfen, besonders von Brom. Diese Leitfähigkeitsänderung lässt sich in allen experimentellen Einzelheiten durch die Annahme verstehen, dass bei der Adsorption das Volumen der Kohle reversibel zunimmt und zugleich der Elastizitätsmodul reversibel abnimmt. Ebenfalls an Holzkohle wurde von BANGHAM und Mitarbeitern (Lit. 21) gezeigt, dass durch die Verringerung der freien Oberflächenenergie durch Adsorption von Gasen und Dämpfen eine Volumenzunahme von etwa 0.5% in einer Richtung erfolgt. Diese Ergebnisse und eine Arbeit von YATES (Lit. 22), in der er die Gültigkeit einer thermodynamischen Beziehung zwischen der linearen Ausdehnung und der Erniedrigung der freien Oberflächenenergie eines festen porösen Körpers untersucht, lassen durchaus die Möglichkeit einer Beeinflussung des Elastizitätsmoduls durch Adsorption erkennen.

Nachfolgende Tabelle soll nun qualitativ die bei unseren Versuchen infolge der Gasadsorption auftretenden Änderungen des Exponenten n gegenüber den im Vakuum erhaltenen Werten darstellen:

Tabelle 10

Temp. °C	Ar		N ₂		CO CO ₂		H ₂	
	A	B	A	B	A	B	A	B
667	$n > n_{\text{Vac}}$	$n < n_{\text{Vac}}$	$n \geq n_{\text{Vac}}$	$n = n_{\text{Vac}}$	$n > n_{\text{Vac}}$	$n > n_{\text{Vac}}$	-	$n \gg n_{\text{Vac}}$
350	$n > n_{\text{Vac}}$	$n = n_{\text{Vac}}$	$n > n_{\text{Vac}}$	-	$n > n_{\text{Vac}}$	$n > n_{\text{Vac}}$	-	$n \gg n_{\text{Vac}}$
22	-		$n > n_{\text{Vac}}$		$n > n_{\text{Vac}}$		$n > n_{\text{Vac}}$	

Spalte A entspricht steigendem, Spalte B fallendem Temperaturverlauf. Da nur CO₂ zugegeben wurde, dürfte das Gasgemisch CO/CO₂ bei einer Temperatur von 667°C eine dem Boudouard-Gleichgewicht entsprechende Zusammensetzung aufweisen. Bei Zimmertemperatur ist jedoch nur eine CO₂-Atmosphäre vorhanden.

Das Anwachsen des Exponenten n besagt, dass der relative Widerstand für eine vorgegebene relative Last in einer Gasatmosphäre (CO/CO_2 und H_2) grösser ist als im Vakuum. Daraus geht hervor, dass gegenüber einer Messung im Vakuum die Änderung der Kontaktfläche in einer Gasatmosphäre ebenfalls grösser ist. Diese Tatsache lässt sich durch Erniedrigung der freien Oberflächenenergie infolge der Adsorption und der dadurch bedingten Quellung der Kohlekörner bzw. einer Abnahme des E-Moduls erklären. Da sich nach erneutem Evakuieren die ursprünglichen Verhältnisse wieder einstellen, kann dabei auf einen reversiblen Vorgang geschlossen werden. Dieser Befund stimmt gut mit den von SCHWAB und KARKALOS an Aktivkohle bei der Adsorption von Bromdämpfen erhaltenen Ergebnissen überein. Inwieweit bei den Versuchen in einer CO/CO_2 -Atmosphäre ein Aufrauen der Oberfläche durch eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit von Vorzugsebenen stattfindet, kann auf Grund vorliegender Messungen nicht entschieden werden. Die Reversibilität der Vorgänge spricht aber dafür, dass die Oberflächenrauigkeit sich nicht erheblich ändern kann. Im Gegensatz zum Wasserstoff und einem CO/CO_2 -Gemisch erlauben Stickstoff und Argon keine eindeutige Aussage über den Exponenten n . Bei Argon erhalten wir bei steigendem Temperaturverlauf eine Erhöhung und bei fallendem im selben Mass eine Erniedrigung der n -Werte, so dass eine Aussage darüber nicht möglich ist. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die von uns wegen der Ausschaltung des Hautwiderstandes bei hohen Lasten durchgeführten Versuche auf die in Kohlemikrophonen herrschenden Verhältnisse noch keinen zwingenden Schluss zulassen. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen nämlich einen Effekt infolge der Gasadsorption, der bei kleinen und kleinsten Lasten allein dem Hautwiderstand zugeschrieben werden kann, während sich in unserem Fall wegen der hohen Last eine Erklärung durch Veränderung des Engewiderstandes anbietet. Es ist daher angebracht, bei der Behandlung des Mikrophoneffekts diesen Gesichtspunkt zu berücksichtigen.

Zusammenfassung

Es wurde an Mikrophonkohle aus Anthrazit die Widerstands/Last-Abhängigkeit für einen Lastbereich von 13 bis 855 g untersucht. Die dabei erhaltenen Beziehungen konnten mathematisch beschrieben werden. Für steigende Last gilt demnach:

$$R = R_0 \cdot P^{-n}$$

R_0 und n sind Konstanten. Die Ergebnisse aus Messungen bei fallender Last lassen eine Beschreibung zu, wenn eine durch Reibungskräfte zusätzlich auftretende Last P_z angenommen wird, die folgende Abhängigkeit von der äusseren Last P zeigt:

$$P_z = aP \cdot \left(1 - e^{-(P_m - P)/P_m}\right)^m$$

Bei fallender Last gilt dann:

$$R = R_0 \cdot (P + P_z)^{-n}$$

P_m ist die maximal auftretende äussere Last und a und m sind Konstanten.

Durch Einführung einer Grösse d , die den Abstand der beiden Kurvenäste während ihres parallelen Verlaufs wiedergibt, kann vermutlich die jeweils herrschende Packung der Kohlegriestrecke berücksichtigt werden, was eine weitere Auswertung überhaupt erst ermöglicht.

Die im Vakuum ($p = 10^{-4}$ bis 10^{-5} mm Hg) durchgeführten Versuche zeigen eine Abnahme des Exponenten n mit der Temperatur. Der Exponent n stellt dabei das Verhältnis aus der relativen Widerstandsänderung und der relativen Laständerung dar.

Die Abnahme von n dürfte hauptsächlich auf den negativen Temperaturkoeffizienten des spez. Widerstandes der Kohle zurückzuführen sein. Messungen an synthetisch hergestelltem Mikrophongriess mit kugelige Form weisen qualitativ dasselbe Verhalten wie gemahlener Anthrazitgriess auf. Die Absolutwerte von n liegen beim synthetischen Griess wesentlich höher, was vielleicht auf die kugelige Form der Körner und eine dadurch bedingte Verminderung des Hysteresis-Effekts zurückgeführt werden kann.

Eine Erhöhung der n -Werte gegenüber dem Vakuum bringt die Messung in CO/CO_2 - bzw. H_2 -Atmosphäre. Eine Deutung konnte durch die Annahme gefunden werden, dass bei der Adsorption infolge der Abnahme der freien Oberflächenenergie eine Quellung der Kohlekörner einsetzt und damit eine Erniedrigung des Elastizitätsmoduls verbunden ist. Der auftretende Effekt ist reversibel. Stickstoff bringt entweder keine Änderung oder eine Erhöhung der n -Werte. Bei Argon ist eine eindeutige Aussage nicht möglich, da sowohl Erhöhung als auch Erniedrigung gefunden wurde.

Die von uns durchgeführten Untersuchungen haben also gezeigt, dass eine indirekte Abhängigkeit des Kontaktwiderstandes von der Gasphase besteht. Trotz hoher Kontaktlast wurde gegenüber Versuchen im Vakuum in einer Wasserstoff- oder CO/CO_2 -Atmosphäre ein Anwachsen des Exponenten n festgestellt. Das Verhältnis aus der relativen Widerstandsänderung zur relativen Laständerung nimmt also bei Adsorption von CO/CO_2 oder Wasserstoff zu. Auch Versuche an Luft zeigen gegenüber Messungen im Vakuum grössere Exponenten n . Eine Erklärung für dieses Verhalten kann in der Abnahme des E -Moduls und der dadurch bedingten Änderung der Lastabhängigkeit der Kontaktfläche gesehen werden. Der in dem von uns untersuchten Lastbereich gefundene indirekte Gas-effekt lässt natürlich noch keinen zwingenden Schluss auf die in Kohlemikro-phonen herrschenden Verhältnisse zu, verweist aber auf eine neue Möglichkeit, den Mikrophoneffekt durch eine geeignete Gasbehandlung zu beeinflussen.

Literaturverzeichnis

- 1) H. A. FREDERICK Bell Telephone Quarterly, Juli 1931
S. 164-188
- 2) F. S. GOUCHER Bell System Techn. Journal April 1934,
S. 163-194
- 3) H. PANZERBIETER Europ. Fernsprechdienst, 1938, S. 51-60
- 4) P. O. PEDERSEN The Electrician, Jan. 1916, S. 589
The Electrician, Febr. 1916, S. 625
- 5) F. GRAY Phys. Rev. 36 (1930), S. 375
- 6) R. HOLM Elektrische Kontakte, Berlin 1941,
Springer-Verlag
- 7) F. S. GOUCHER Bell Lab. Record 13 (1935) S. 332-336
- 8) R. O. GRISDALE Journ. Appl. Phys. 24 (1953), S. 1082
Journ. Appl. Phys. 24 (1953), S. 1288
- 9) H. ROHMANN Physik. Zeitschr. 21 (1920), S. 417 u. 699
- 10) E. LÜBCKE Handbuch der Experimentalphysik
Bd. 17, Teil 2 S. 167
- 11) D. BRODHUN Akust. Zeitschr. 2 (1937) S. 254
- 12) R. OTTO Hochfrequenztechnik 45 (1935) S. 187
- 13) H. LOWRY u. G. HULETT Journ. Am. Chem. Soc. 42, S. 1408
- 14) E. WAETZMANN u. O. GIGLING Akust. Zeitschr. 3, (1938), S. 169
- 15) P. OL MSTEAD Journ. Phys. Chem. 33 (1929) S. 69
- 16) A. THEAR Bulletin Technique PTT 1950 S. 123
- 17) S. MROZOWSKI Phys. Rev. 85 (1952) S. 609
- 18) R. FRANKLIN Brennstoffchemie 34 (1953) S. 359
- 19) K. H. HAUCK Kunststoffpraktikum München 1952
Carl Hauser Verlag
- 20) G. - M. SCHWAB u.
B. KARKALOS Z. f. Elektrochem. 47 (1941) S. 345
- 21) D. H. BANGHAM Proc. Roy. Soc. A, 147 (1934) S. 175
Trans. Faraday Soc., 33 (1937) S. 805
- D. H. BANGHAM u.
N. FAKHOURY Proc. Roy. Soc. A, 130 (1930) S. 81
- D. H. BANGHAM, N. FAKHOURY
u. A. F. MOHAMED Proc. Roy. Soc. A, 147 (1934) S. 152
- D. H. BANGHAM u.
F. A. P. MAGGS Conference on the Ultra-fine Structure
of Coals and Cokes, 118 (London:
British Coal Utilization Research
Association Committee) (1943)

D. H. BANGHAM u.

R. I. RAZOUK

22) D. J. YATES

23) J. STROHMAYER

Proc. Roy. Soc. A, 166, 1938, S. 572

J. Phys. Chem. 60 (1956) S. 543

Diplomarbeit Universität München

Lebenslauf

Ich, Josef Strohmayer, wurde als Sohn des Schreinermeisters Josef Strohmayer und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Kumberger am 9. 10. 1929 in Altenmarkt a.d. Alz (Bayern) geboren. Nach dem Tode meines Vaters im Jahre 1932 siedelte meine Mutter nach München über. Die Volksschule besuchte ich in Frotenhausen (Niederbayern) und München. Von 1941 bis 1945 war ich Schüler der Oberschule an der Damenstiftstrasse in München und der Oberschule Pfarrkirchen. Von 1946 bis zum Abitur im Juli 1949 gehörte ich dem Humanistischen Gymnasium Straubing an. Im Wintersemester 1949/50 begann ich an der Universität München mit dem Studium der Physik. Im Herbst 1952 legte ich die Diplomvorprüfung für Physik ab. Seit November 1954 bin ich am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München mit der Durchführung meiner Diplomarbeit und der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

